

N° d'Ordre

296

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marc RICHARD

---

PREMIÈRE THÈSE

Bilan énergétique de transitions ferro-paraélectriques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le <sup>15</sup> 3 mars 1963 devant la commission d'examen

MM. R. BERNARD      Président.

MM. Ch. EYRAUD      }  
L. EYRAUD                } Examinateurs.



# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marc RICHARD

---

PREMIÈRE THÈSE

Bilan énergétique de transitions ferro-paraélectriques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

15

Soutenues le 8 mars 1963 devant la commission d'examen

MM. R. BERNARD      Président.

MM. Ch. EYRAUD      }  
L. EYRAUD                } Examineurs.

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON



## Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri

## Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD.

## Doyen

M. BRACONNIER

## Assesseur

N ...

## Professeurs

|                |                                    |                |                                      |
|----------------|------------------------------------|----------------|--------------------------------------|
| MM. LONGCHAMON | Minéralogie                        | MM. CHOPIN     | Chimie biologique                    |
| DEJARDIN       | Physique Générale                  | CUEILLERON     | Chimie                               |
| COURTY         | Chimie-physique                    | BRACONNIER     | Méthodes Mathématique de la Physique |
| PRETTE         | Chimie industrielle                | EYRAUD Charles | Chimie-Physique appliquée            |
| KUHNER         | Microbiologie et Mycologie         | SARAZIN        | Physique Nucléaire                   |
| MALECOT        | Mécanique rationnelle et appliquée | PERES          | Physiologie                          |
| PARIS          | Chimie minérale                    | MESNARD        | Electronique                         |
| AUMERAS        | Chimie                             | GRANDMONTAGNE  | Physique                             |
| COLONGE        | Chimie organique                   | BOIDIN         | Botanique                            |
| FLANDRIN       | Géologie appliquée                 | BOUTILLIER     | Minéralogie                          |
| JANIN          | Physique expérimentale             | LAFOUCRIERE    | Physique Nucléaire                   |
| BERNARD        | Physique industrielle              | DREUX          | Chimie organique                     |
| DUFAY Jean     | Astronomie                         | TEICHNER       | Chimie industrielle                  |
| NIGON          | Zoologie expérimentale             | PAVANS de      | Zoologie                             |
| GAUTHIER Henri | Géologie générale                  | CECCATTY       |                                      |
| VIRET          | Géologie générale                  | DUFAY Maurice  | Physique de l'Atmosphère             |
| WAUTIER        | Zoologie                           | MERLIN         | Chimie analytique                    |
|                |                                    | FRAISSE        | Mathématiques                        |

## Professeurs sans chaire

|            |                    |                 |                        |
|------------|--------------------|-----------------|------------------------|
| MM. GAUME  | Physique           | MM. DAVID Louis | Géologie générale      |
| PHILBERT   | Physique Nucléaire | GAUTHIER Jean   | Chimie                 |
| COHEN-ADAD | Chimie             | LEGAY           | Zoologie expérimentale |
| DEPRAZ     | Physique Nucléaire | UZAN            | S. P. C. N.            |
| FERON      | Mathématiques      | CHENEVOY        | Physique S. P. C. N.   |
| LAFORGUE   | Physique           |                 | Géologie générale      |

## Maitres de Conférences

|              |                   |                |                       |
|--------------|-------------------|----------------|-----------------------|
| Mlle MAITROT | Physique          | Mme D'INCAN    | Physique              |
| MM. CHANEL   | Psychophysiologie | PERNET         | Mathématiques         |
| ASCH         | Physique          | Mlle GAUTHERON | Chimie Biologique     |
| GINET        | Zoologie          | BERGEON        | Physique C. S. U.     |
| MAURY        | Mathématiques     | MATHIEU        | Mécanique des Fluides |
| MICHEL       | Minéralogie       | LUBET          | Physiologie           |
| Mme ERICSON  | Physique Générale | DUCET          | Biologie végétale     |
| GEVIN        | Géologie générale | ERBEIA         | Physique              |
| PONASSE      | Mathématiques     | DESCOTES       | Chimie organique      |
| MARTEL       | Mécanique         | PICARD         | Mathématiques         |
| CHERY        | Physique          | LEMOIGNE       | Botanique             |
| LEFEBVRE     | Mathématiques     |                |                       |

## Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON Chimie

## Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

## Secrétaire Principal

M. BURNET

Ce travail a été effectué dans les laboratoires du département de Physique de l'Institut National des Sciences Appliquées à Lyon. Que Monsieur Le Professeur R. Bernard, directeur de ce département trouve ici nos vifs remerciements car nous lui sommes très reconnaissants d'avoir bien voulu accepter de présider la présentation de ce travail.

Nous sommes particulièrement heureux de pouvoir exprimer toute notre gratitude envers Monsieur Le Professeur L. Eyraud. Par ses critiques, ses suggestions, son perpétuel dynamisme et l'atmosphère agréable qu'il a su maintenir dans son laboratoire, ce travail est aussi le sien. De même nous sommes très reconnaissants des utiles conseils que Monsieur Le Professeur G. Malecot nous a donnés dans les interprétations théoriques.

Nous voudrions aussi remercier Monsieur Le Professeur Ch. Eyraud d'avoir bien voulu accepter d'être membre de notre Jury et de s'être intéressé à nos études thermiques.

Nous ne saurions oublier, tant il est vrai qu'actuellement la Recherche est l'œuvre d'une communauté, Messieurs Goutte et Rivière, Maîtres de Conférences que nous avons mis souvent à contribution pour tout ce qui concerne les études aux rayons X, Madame M. Fétiveau pour l'aide qu'elle nous a toujours aimablement procurée pour la fabrication des différents échantillons, Mademoiselle Dizin pour son assistance souriante lors de nos mesures thermiques fastidieuses et tous nos camarades de laboratoire pour la solidarité qu'ils nous ont montrée.

Enfin, nous n'oublions pas que c'est grâce à l'appui du Commissariat à l'Energie Atomique -Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay- et particulièrement de Monsieur Elston auquel nous exprimons nos remerciements, qu'une partie de la mise au point des appareils a été rendue possible.

## FERROELECTRICITE

On dit que des matériaux sont ferroélectriques quand ils sont piézo-électriques et qu'ils possèdent des propriétés diélectriques anormales. Parmi ces propriétés les plus importantes sont les suivantes :

- Existence d'une polarisation spontanée  $P$ ,
- Présence d'un cycle d'hystérésis  $P = f(E)$ ,
- Constante diélectrique pouvant être très élevée mais dépendant étroitement de la température.

Comme on le voit ces propriétés rappellent celles des corps ferromagnétiques.

## CHAPITRE I

### HISTORIQUE

Le corps ferroélectrique le plus anciennement connu est le sel de Rochelle ( $\text{Na K C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ). En effet en 1894 Pockels, en Allemagne, remarque ses propriétés diélectriques inusuelles. Ce corps, délaissé par la suite, n'est réétudié qu'au cours de la première guerre mondiale par Cady, Anderson et Nicholson aux U.S.A. car ces chercheurs pensaient alors que ses propriétés piézoélectriques pouvaient présenter un grand intérêt pour les communications sous-marines ultrasonores.

Ces études permettent à Valasek, quelques années plus tard, d'établir le premier parallèle entre les propriétés diélectriques du sel de Rochelle et les propriétés magnétiques des ferromagnétiques. En 1935 Bush et Sherrer en Suisse découvrent que  $\text{K H}_2\text{PO}_4$  possède les mêmes caractéristiques diélectriques que le sel de Rochelle. A partir de cette date ces deux corps sont étudiés par de nombreux laboratoires étrangers et notamment en U.R.S.S., en Suisse, en Grande Bretagne, aux U.S.A. et au Japon. Aussi dès 1939 Onsager et Slater sont-ils à même de donner la première théorie moléculaire de la ferroélectricité. Toutefois ce n'est qu'au cours de la seconde guerre mondiale que l'importance des substances ferroélectriques apparaît pleinement. En effet vers 1943, Wainer et Salomon aux U.S.A., Wul et Godman en U.R.S.S. et Ogawa au Japon découvrent indépendamment les uns des autres les propriétés diélectriques anormales du titanate de baryum. Ce composé fait alors une carrière commerciale ultra-rapide puisque dès 1944 les Allemands découvrent dans les instruments de bord des avions américains abattus des condensateurs de haute constante diélectrique à base de  $\text{Ba Ti O}_3$ . Aussi dès la fin de la guerre les études sur les corps ferroélectriques se multiplient-elles. En 1947 l'école de Zürich (Matthias, Sherrer, Merz, Blattner) réalise le premier monocristal de  $\text{Ba Ti O}_3$ , en 1948 sa structure en domaines est prouvée par des études optiques (M.I.T.), en 1949 Devonshire explique théoriquement son comportement.

Simultanément les chercheurs soviétiques et principalement Wul, Godman, Smolensky découvrent d'autres corps ferroélectriques. Les Japonais (Shirane, Sawaguchi, Takagi) en 1951 annoncent la découverte du premier corps antiferroélectrique ( $\text{Pb Zr O}_3$ ). Les recherches sur les ferroélectriques connaissent alors un regain d'activité ; aussi, actuellement, la liste des corps ferro et antiferroélectriques est-elle déjà très longue. Citons rapide-

ment parmi cette liste quelques-uns des composés les plus importants sur le plan de la recherche :

- le sel de Rochelle (famille des tartrates) ;
- le phosphate diacide de potassium (familles des phosphates et arsénates diacides).
- le titanate de baryum } (famille des cristaux à octaèdre d'oxygène)
- le titanate de plomb }
- le zirconate de plomb (antiferroélectrique) etc.

## INTRODUCTION AUX ETUDES ENVISAGEES

L'étude des très nombreuses publications parues sur les substances ferroélectriques fait apparaître le rôle fondamental que joue le titanate de baryum dans la compréhension de la ferroélectricité. Cette importance est le résultat de considérations théoriques et pratiques simplificatrices. En effet le titanate de baryum possède simultanément de nombreux avantages vis à vis des autres composés ferroélectriques. On peut citer notamment :

- 1/ sa structure cristalline simple (pérowskite) qui favorise les interprétations théoriques,
- 2/ sa facilité relative de fabrication tant en monocristal qu'en céramique,
- 3/ enfin, il est à remarquer qu'il est ferroélectrique à température ambiante et que son point de transition ferro-paraélectrique se situe à une température très accessible ( $\approx 123^{\circ}\text{C}$ ).

Il est donc logique, compte tenu de ses avantages importants, qu'il ait été et qu'il reste encore le composé ferroélectrique type au détriment de composés plus anciennement connus comme par exemple le sel de Rochelle pour lequel l'analyse structurale s'avère difficile.

Les méthodes expérimentales utilisées jusqu'à nos jours pour les études concernant les ferroélectriques peuvent se grouper pratiquement en trois grands groupes :

- a) les études électriques ;
  - b) les études optiques ;
  - c) les études calorimétriques.
- a) Etudes électriques.

La ferroélectricité présentant comme fait fondamental une anomalie dans la courbe de la constante diélectrique en fonction de la température  $\vartheta$ , les méthodes électriques se sont donc très développées et se sont avérées très fertiles. Ces études tant statiques que dynamiques [ $P = f(E)$ ] ont permis de connaître les interactions dipôles-dipôles à l'intérieur des cristaux et d'avoir quelques informations quantitatives sur les forces qui déterminent la symétrie d'un cristal.

- b) Etudes optiques.

Ces études se sont surtout développées en diffraction X. Elles ont per-

mis de connaître les formations cristallines des corps ferroélectriques et souvent de suivre l'évolution des structures parallèlement à l'évolution de la constante diélectrique. L'étude optique directe a montré l'arrangement en domaines et l'étude stroboscopique en lumière polarisée a permis de mieux comprendre le rôle important des contraintes dans la nucléation de nouveaux domaines. Enfin, citons, parmi ces techniques, la diffraction des neutrons qui est venue corroborée d'autres résultats expérimentaux.

### c) Etudes calorimétriques.

Les corps ferroélectriques présentent simultanément à une anomalie de constante diélectrique, une anomalie de chaleur spécifique au voisinage de la température de transition. Les études calorimétriques se sont attachées à mesurer avec précision cette anomalie ainsi que la température de transition correspondante. L'interprétation théorique des résultats expérimentaux a permis alors aux différents auteurs de déterminer, par le calcul, l'énergie de la transition au prix de quelques hypothèses.

Ces dernières études ont souvent été menées par leurs auteurs indépendamment des études électriques et optiques. Il semblait en effet que leur précision et leur sensibilité beaucoup moins grandes que celles des études électriques, ne pouvaient procurer aucun résultat supplémentaire important.

Ce comportement est regrettable car il est bien évident que sur le plan énergétique les méthodes thermiques sont beaucoup plus générales que les autres puisqu'elles englobent tous les phénomènes simultanés. Il nous a donc semblé intéressant de mettre en œuvre un dispositif d'analyse thermique précis qui permette de déterminer directement l'énergie globale de la transition ferroélectrique-paraélectrique et de relier, si possible, cette énergie aux résultats des études électriques et optiques. Nous verrons par la suite que cette méthode nous a permis de trouver des résultats nouveaux et notamment de montrer la très grande influence de l'énergie élastique dans les matériaux polycristallins frittés ferroélectriques.

Nous nous sommes surtout attachés aux mesures portant sur  $\text{Ba Ti O}_3$  puisqu'il est le seul composé pour lequel les résultats expérimentaux sont suffisamment importants pour pouvoir établir un essai d'interprétation énergétique théorique ; mais nous avons voulu néanmoins, à l'aide de notre dispositif, donner les énergies globales des transitions d'autres ferroélectriques et antiferroélectriques et notamment de  $\text{Pb TiO}_3$  et  $\text{Pb ZrO}_3$ .

## CHAPITRE II

### DISPOSITIF DE MESURES

L'étude thermique des changements de structure des corps ferroélectriques nécessite, par suite de la faible thermicité apparente des transformations, des appareils sensibles pouvant supporter des vitesses de montée en température très importantes sans dérive. Parmi toute la gamme des appareils d'analyse thermique existants (1 à 5) l'un des plus sensibles est celui de Tian-Calvet [6], c'est pourquoi nous avons voulu utiliser un appareil de ce type.

#### I - INSUFFISANCES DU CALORIMETRE TIAN-CALVET -

Nous disposions d'un microcalorimètre Tian-Calvet exécuté en acier réfractaire [7] et prévu pour fonctionner dans la plage de température  $15^{\circ}\text{C}$  -  $1000^{\circ}\text{C}$ . Le comportement de ce calorimètre à des vitesses de montée en température importantes n'étant pas connu, des expériences préliminaires ont été effectuées. Pour se mettre dans les conditions expérimentales usuelles, et pour éviter les perturbations que peuvent provoquer les courants de convection à l'intérieur des cellules, celles-ci ont été remplies du même poids d'alumine calcinée préalablement déshydratée. Pour ces expériences préliminaires une enceinte chauffante identique à celle décrite en fin de chapitre a été utilisée. De plus cette enceinte était programmée en température par le dispositif décrit au chapitre III. Les conditions expérimentales ont été les suivantes :

Enregistrement : enregistreur SEFRAM type Graphispot G.R.4.V.A.D.  
sensibilité G soit 250 mm pour 55 microvolts.

Vitesse de montée en température :  $50^{\circ}\text{C}$  par heure (montée linéaire).

Plage de température :  $15^{\circ}\text{C}$  -  $900^{\circ}\text{C}$ .

Les enregistrements obtenus montrent trois sortes de perturbations :

a) une fluctuation aléatoire du zéro, apparente à partir de  $200^{\circ}\text{C}$  environ et dont l'amplitude maximale est approximativement de 50 millimètres.

b) une dérive permanente du zéro fonction de la température, présente dès le début de l'expérience et dont l'amplitude atteint (par rapport au zéro obtenu à température ambiante) pour  $550^{\circ}\text{C}$  la valeur importante de 200 millimètres.

c) à cette dérive s'ajoute, à partir de 450°C environ, des fluctuations importantes (de l'ordre de 200 millimètres), de courte durée et aléatoires.

Il est à remarquer que ces perturbations sont inexistantes dès que la vitesse de montée en température est considérablement réduite (3°C par heure par exemple).

## ANALYSE DE CES PERTURBATIONS -

Ces perturbations a, b, c simultanément présentes dès que la vitesse de montée devient élevée peuvent s'expliquer par la construction même de ce calorimètre.

### α) Perturbations du type a et du type c.

On sait en effet que, dans cet appareil, la température prise comme référence est celle d'une multitude de points du bloc calorimétrique. Ces points par suite de l'impossibilité de réaliser un volume isotherme à chaque instant t de la programmation et de l'inhomogénéité de conduction thermique du matériau réfractaire utilisé, sont en fait à des températures légèrement différentes et variables. De plus, dans le dispositif que nous possédions, le contact thermique thermocouples-bloc calorimétrique, réalisé au moyen d'un ciment réfractaire, provoque, par suite de l'inégalité des coefficients de dilatation, des fluctuations aléatoires dans la réponse de la cellule de détection (fluctuations du type a). Il arrive aussi (le démontage du calorimètre l'a prouvé) que, pour des températures élevées (400°C au plus), le ciment se décolle brutalement de la paroi métallique du bloc calorimétrique et occasionne ainsi des fluctuations importantes irréversibles (perturbations du type c) qui modifient la réponse du calorimètre. Dans ce cas certaines des soudures peuvent être mises à nu et sont alors sujettes à toutes les variations de température que peuvent provoquer les courants de convection dans l'espace cellule-bloc (fluctuations du type a).

### β) Perturbation du type b.

En montée de température les deux cellules du calorimètre sont chauffées par l'intermédiaire du bloc. On conçoit donc aisément que, si les coefficients de conductibilité thermique de l'espace bloc-cellules ne sont pas identiques pour les deux cellules, on obtient alors dans celles-ci deux températures légèrement différentes se traduisant par une dérive permanente. Or l'inégalité des fuites thermiques est inévitable dans le calorimètre étudié. En effet il est pratiquement impossible, vu la multiplicité des soudures des thermocouples et le nombre élevé des barrettes porte-couples, de réaliser un ensemble pour lequel les contacts thermiques soient rigoureusement égaux pour les deux cellules.

Il est à remarquer que cette dérive permanente variable avec la température  $\vartheta$  ne peut être imputable à une différence des masses calorifiques des deux cellules. En effet si cela était, la montée linéaire en température n'amènerait qu'une dérive constante, indépendante de  $\vartheta$  et par là même non gênante. Ceci n'est évidemment valable que dans le cas expérimental où les deux cellules sont remplies de matériaux dont les chaleurs spécifiques suivent en fonction de  $\vartheta$  la même loi.

Ces perturbations, rencontrées dans l'utilisation de ce calorimètre dès que l'on dépasse des vitesses de l'ordre de 10°C par heure, expliquent les raisons pour lesquelles nous avons dû nous tourner vers un dispositif calo-

rimétrique moins sensible mais permettant des vitesses de montée en température importantes. Nous avons alors choisi un dispositif d'analyse enthalpique différentielle de construction simple du type décrit par MM. J.L. Petit, L. Sicard, L. Eyraud [8] et dérivé de l'appareil de Tian-Calvet. D'ailleurs ce dispositif a fait l'objet d'une récente réalisation par J.L. Petit [9].

## II - DESCRIPTION DE L'APPAREIL CHOISI -

En analyse thermique dynamique il est pratiquement impossible de réaliser un bloc calorimétrique isotherme à chaque instant  $t$  de la programmation. L'intérêt du dispositif est précisément d'avoir localisé les couples détecteurs au voisinage de l'axe de symétrie du bloc calorimétrique donc de l'enceinte chauffante. Dans ces conditions on s'affranchit des fluctuations dues à la non isothermie instantanée de l'ensemble calorimétrique.

Toutefois les montages réalisés précédemment présentent encore une instabilité aux grandes vitesses due aux mauvais contacts thermiques cellule-thermocouples surtout aux températures élevées (à partir de  $500^{\circ}\text{C}$ ). Pour ces températures il s'avère absolument nécessaire de disposer d'un ensemble de détection rigide réalisé en un seul et même matériau (à défaut de matériau à coefficient de dilatation identique) et possédant des contacts thermiques inamovibles.

### A - REALISATION DE LA PILE THERMOELECTRIQUE -

Pour cela, nous avons construit une barrette porte-couples indiquée figure 1. Celle-ci se compose d'un parallélépipède en alumine ( $L = 18\text{ mm}$ ,  $H = 80\text{ mm}$ ,  $e = 4\text{ mm}$ ) dans lequel une double rainure hélicoïdale permet de loger les fils des thermocouples (Platine-Platine Rhodié). Les soudures sont effectuées de telle sorte qu'elles soient sur les arrêtes verticales de cette barrette. L'assemblage cellule-barrette s'effectue comme l'indique la coupe figure 2 à l'aide d'un dispositif annexe qui maintient les tubes contre la barrette. Ces tubes sont en alumine Al 23 de chez Degussa et ont les dimensions suivantes :  $L = 80\text{ mm}$ ,  $e = 0,5\text{ mm}$ ,  $\phi_{\text{ext.}} = 11\text{ mm}$  ou  $16\text{ mm}$ . L'ensemble est alors cimenté au moyen d'un ciment alumineux (ciment B.U. 50030 de chez Degussa) très liquide afin qu'il pénètre dans les interstices existant entre les tubes et la barrette (figure 2). Simultanément ce ciment permet de noyer les fils des thermocouples et de réaliser ainsi un enrobage complet de toutes les parties métalliques. Pour permettre l'agglomération du ciment l'ensemble est porté (après séchage à température ambiante) à  $1200^{\circ}\text{C}$  pendant deux heures. Si cette cuisson est effectuée lentement à partir d'un ciment sec on obtient un ensemble tubes-barrette très rigide, ne présentant aucune faille, ni discontinuité entre la barrette et le ciment d'une part et le ciment et les tubes cellules d'autre part (photographie figure 3).

De telles cellules placées au centre d'un bloc d'analyse enthalpique en oxyde de beryllium ont supporté pendant plus de 45 jours des températures supérieures à  $1240^{\circ}\text{C}$  sans altération d'aucune sorte. De plus certaines d'entre elles ont été portées à  $1450^{\circ}\text{C}$  à partir de la température ambiante en 8 heures et sont restées à cette température pendant trois heures. Aucune modification de leurs caractéristiques n'a pu être mise en évidence.

### REMARQUE SUR L'UTILISATION D'UNE TELLE CELLULE -

Pour améliorer l'intégration du flux thermique et pour faciliter l'emploi du bloc calorimétrique nous avons utilisé des tubes de platine de 30/100 de

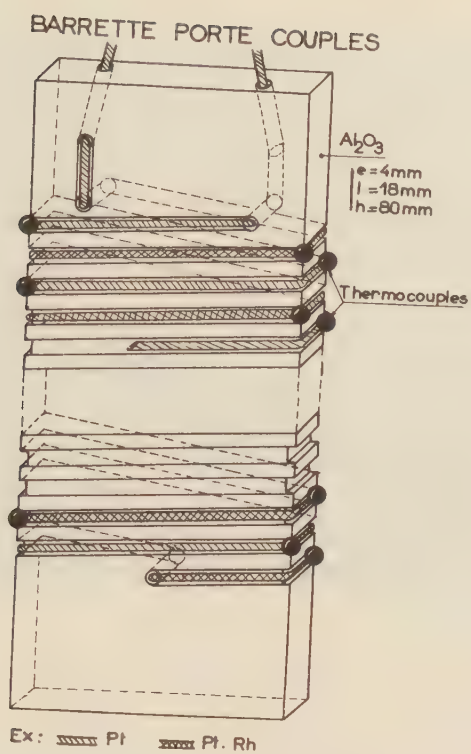


Fig. 1

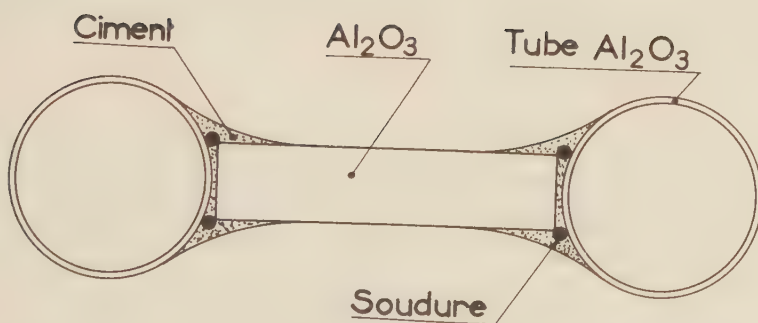


Fig. 2

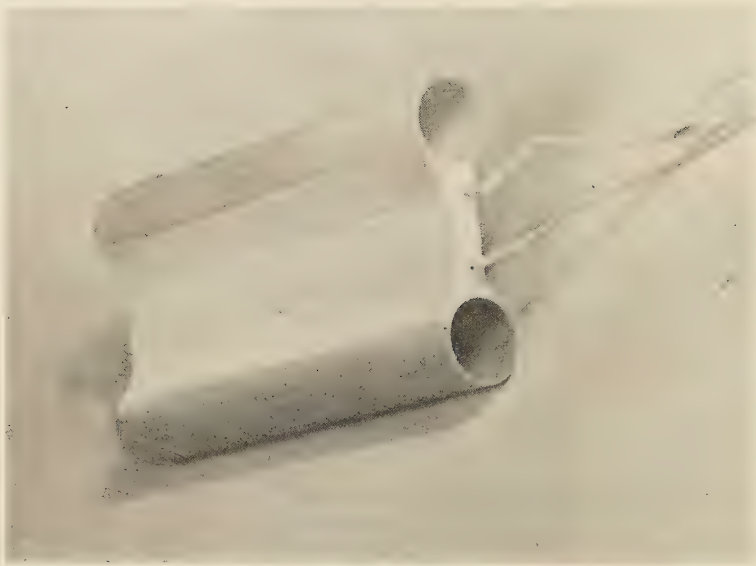


Fig. 3

millimètre d'épaisseur fermés à une extrémité et entrant, à température ambiante, par frottement doux, dans les tubes d'alumine de la cellule. Ces tubes de platine ont deux rôles :

1/ celui de récipient contenant l'échantillon étudié et l'échantillon témoin ;

2/ celui de cylindre intégrateur par suite de la conductibilité thermique importante du platine vis à vis de celle de l'alumine frittée. Le contact thermique platine-alumine, par suite de la malléabilité du platine et de son coefficient de dilatation important n'apporte aucune perturbation en montée de température. De plus ce contact thermique s'est avéré très reproductible malgré de fréquents démontages.

#### B - BLOC CALORIMETRIQUE (figure 4) -

Il est exécuté en acier réfractaire Nickral D (acier réfractaire des Aciéries d'Imphy comportant 23 % de chrome et 18 % de nickel) et peut supporter une température permanente de 950°C sans oxydation importante.

Il se compose :

- 1/ du bloc calorimétrique proprement dit (A) ;
- 2/ de deux cônes équipartiteurs du type Calvet [10] ;
- 3/ d'un cylindre concentrique au bloc A.

L'isolement thermique de la pile de détection vis à vis du bloc calori-

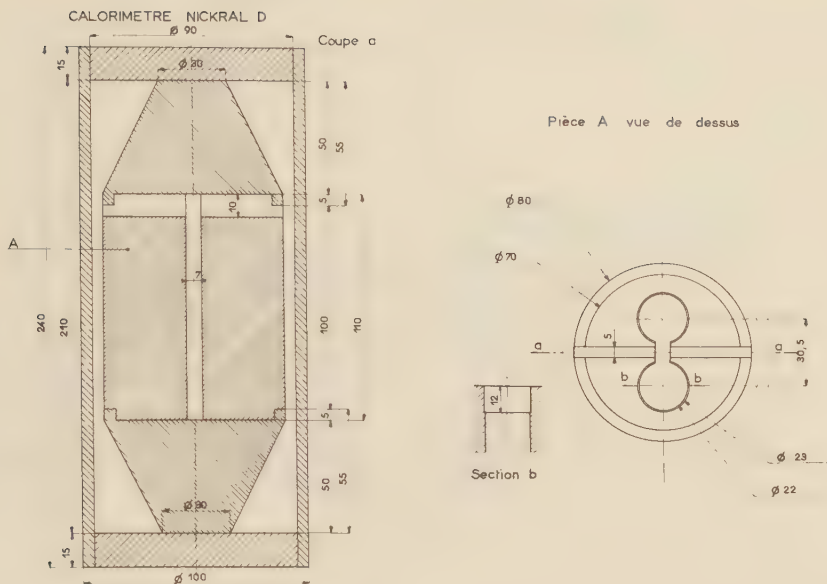


Fig. 4

métrique est assuré par de la poudre d'alumine déshydratée et son centrage s'effectue par des rondelles en Nickral D reposant sur l'épaulement b.

Pour faciliter l'emploi du bloc d'analyse la sortie des thermocouples (différentiels et de mesure de température des échantillons) se fait sur le côté à l'aide de la rainure a. Pour cela une fente de 3 millimètres d'épaisseur et de 10 millimètres de hauteur permet le passage des fils hors du cylindre. De plus l'extraction du cône épartiteur supérieur, permettant d'atteindre les tubes de platine des cellules, est réalisé par un crochet en Nickral D solidaire du cône (non figuré sur le schéma). Ainsi, grâce à ces précautions, un changement d'échantillon ne présente aucune difficulté et peut s'effectuer très rapidement.

### III - ENCEINTE CHAUFFANTE -

Le système de programmation choisi nécessite comme on le verra au chapitre III de nombreuses connexions à l'intérieur du four. Aussi, pour des raisons de simplification nous avons préféré réaliser nous-même l'enceinte chauffante. Elle comprend (figure 5) :

#### a) un mouffle de chauffage A.

Ce mouffle (réalisé par les établissements DANOU) est cylindrique ( $\Phi$  int. = 170 mm, h = 300 mm) et comporte un bobinage de Kantall A<sub>1</sub> à double spiralage noyé dans un ciment alumineux. Le double spiralage permet de minimiser au maximum le champ magnétique créé à l'intérieur du mouffle.

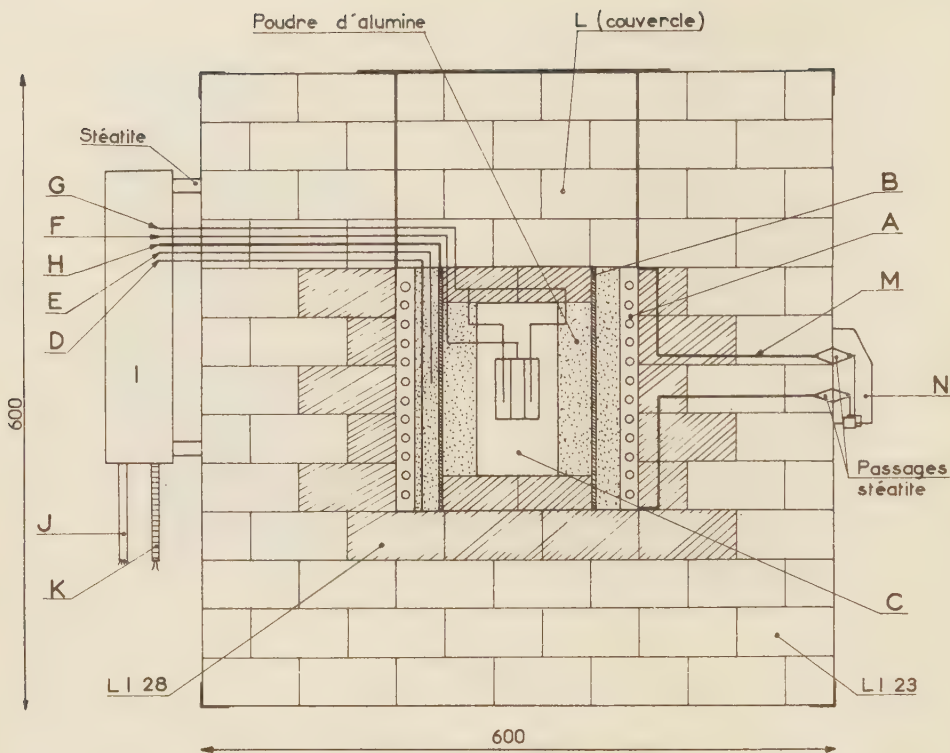


Fig. 5

La puissance maximale admissible de l'enroulement est de 3 Kw pour la température maximale d'utilisation ( $1260^{\circ}\text{C}$ ) et l'alimentation peut se faire directement sur 220 volts alternatifs 50 Hertz par l'intermédiaire de la boîte de jonction N.

b) un écran B.

C'est un tube cylindrique concentrique au moufle réalisé en Nickral D, de dimensions suivantes :

$$\Phi \text{ ext.} = 150 \text{ mm, } \Phi \text{ int.} = 140 \text{ mm, } h = 300 \text{ mm.}$$

Son rôle est double :

- 1/ il réalise un écran thermique supplémentaire homogénéisant la température ;
- 2/ réuni par un fil de 30/10 de millimètre (H) au chassis de l'ensemble, il joue le rôle important d'un blindage électrostatique du bloc calorimétrique.

c) des dispositifs nécessaires à la programmation.

- 1/ Des sondes thermorésistantes D (décrites au chapitre III) ;
- 2/ un thermocouple Platine-Platine Rhodié de sécurité (E).

#### d) une boîte de jonction I.

La sortie des différents fils se fait sur le côté et non pas axialement pour faciliter l'accès au bloc calorimétrique. Elle est réalisée par des tubes et capillaires en alumine frittée.

On a :

H : fil de masse raccordé à l'écran B ;

D : sondes thermorésistantes ;

E ; thermocouple de sécurité ;

F : thermocouples différentiels de la cellule détectrice ;

G : thermocouples pénétrant dans les tubes cellules permettant de connaître avec précision la température exacte des échantillons étudiés.

La boîte de jonction I permet le raccordement de ces différents fils aux appareils de mesures et de programmation. Elle est isolée thermiquement du four par des supports en stéatite et sa température est stabilisée par un important calorifugeage en laine de verre. De plus elle est entièrement blindée par une tôle de cuivre de 2 millimètres d'épaisseur reliée au fil de masse H.

Le câble multiconducteur blindé J établit les connexions avec l'appareil de programmation (sondes thermorésistantes, thermocouple de sécurité). Le câble K, sous tube métallique raccordé à la masse, comprend :

1/ les sorties des thermocouples différentiels ;

2/ les sorties des thermocouples G.

e) le calorifugeage, l'enceinte.

Le calorifugeage est réalisé en briques L.I.28 et L.I.23 (société des Réfractaires de Savoie). Les briques L.I.28 sont directement contre le mouffle de chauffage et servent également de support au reste de l'enceinte.

Celle-ci est en tôle de 15/10 de millimètre d'épaisseur, vissée sur un cube en cornière (25 × 25). L'ensemble repose sur un châssis roulant.

#### IV - ETALONNAGE -

Il est effectué par effet Joule dans une résistance placée au centre du tube laboratoire. Cette résistance est réalisée en bobinant du fil de platine de 5/100 de millimètre sur un capillaire à deux canaux en alumine Al 23 (Degussa) de 2 millimètres de diamètre. Les fils de connexion passent dans les canaux du capillaire et sont en platine de 30/100 de millimètre. Leur résistance, vis à vis de celle du fil de 5/100 de millimètre, est tout à fait négligeable (inférieure à 1/1000). Le bobinage de la résistance n'existe que sur une hauteur de 50 millimètres ce qui permet de le centrer à l'intérieur du tube laboratoire de 80 millimètres de hauteur. Pour se placer dans les conditions usuelles d'utilisation les tubes sont remplis de poudre d'alumine calcinée déshydratée.

L'évaluation de l'énergie envoyée par effet Joule s'effectue par lecture de la tension aux bornes de la résistance et du courant la traversant. La durée pendant laquelle cette énergie est envoyée est mesurée par un chronomètre donnant le 1/100 de seconde. Cette méthode est intéressante car

elle est indépendante de la température instantanée du fil résistant. Compte tenu des appareils de mesures et de la source de puissance (12 volts continus) la précision portant sur la valeur de l'énergie envoyée dans la cellule peut être prise égale à 5 %.

L'enregistrement des thermogrammes est réalisé par un enregistreur suiveur de spot (Sefram. Graphispot) à sensibilité variable par simple commutation. Cet appareil, très souple d'emploi, nous a d'ailleurs donné toute satisfaction malgré un usage intensif.

Deux types d'étalonnages sont réalisés pour différentes températures.

#### 1/ Etalonnage en déviation.

A l'aide de la résistance d'étalonnage on dégage, par effet Joule, dans la cellule "laboratoire" une puissance connue et constante. Lorsque le régime permanent est établi l'enregistrement montre une déviation constante. La figure 6 donne un exemple, pour trois températures différentes, d'un tel étalonnage. On remarque que, dans le domaine de thermicité indiqué et pour une température donnée, l'élongation est rigoureusement proportionnelle à la puissance calorifique dissipée dans la cellule.

#### 2/ Etalonnage en surface (balistique).

On dégage, toujours par effet Joule dans la cellule laboratoire, une puissance connue  $P$  pendant une durée  $t$  inférieure à celle correspondant à l'apparition du régime permanent. L'énergie  $W = P.t$  envoyée donne lieu à un thermogramme dont l'aire est déterminée soit par un intégrateur électronique, soit par un planimètre. La figure 7 donne pour les mêmes températures que précédemment, et pour une vitesse d'enregistrement donnée, un exemple de la correspondance entre  $W$  et l'aire  $A$ . On remarque que dans le domaine indiqué  $A = k.W$ . De nombreuses expériences ont permis de montrer que cette relation reste valable, pour une énergie  $W$  donnée, tant que la durée  $t$  reste supérieure à  $t_0 = 5$  secondes, ce qui sera toujours le cas par la suite.

### SENSIBILITE -

Dans les études qui suivent, seul l'étalonnage en surface a été utilisé car la forme de la fonction  $W = f(t)$  de l'exothermicité ou de l'endothermicité des phénomènes étudiés est inconnue. Aussi, seule la sensibilité en balistique est-elle intéressante. Elle peut être définie par le rapport  $S = \frac{A}{W}$  soit encore, ce qui est équivalent, par la pente des courbes d'étalonnage. Cette sensibilité est une fonction de la température  $\vartheta$  du bloc par suite de la variation de la force électromotrice du thermocouple platine-platine rhodié et des différentes caractéristiques thermiques des matériaux entrant dans la fabrication de l'ensemble. La courbe  $S = f(\vartheta)$ , pour une vitesse d'enregistrement donnée, est représentée figure 8 où la sensibilité  $S$  est exprimée en millimètres carrés par calorie. On constate sur cette figure que, dans un domaine de température assez large, cette sensibilité reste approximativement constante.

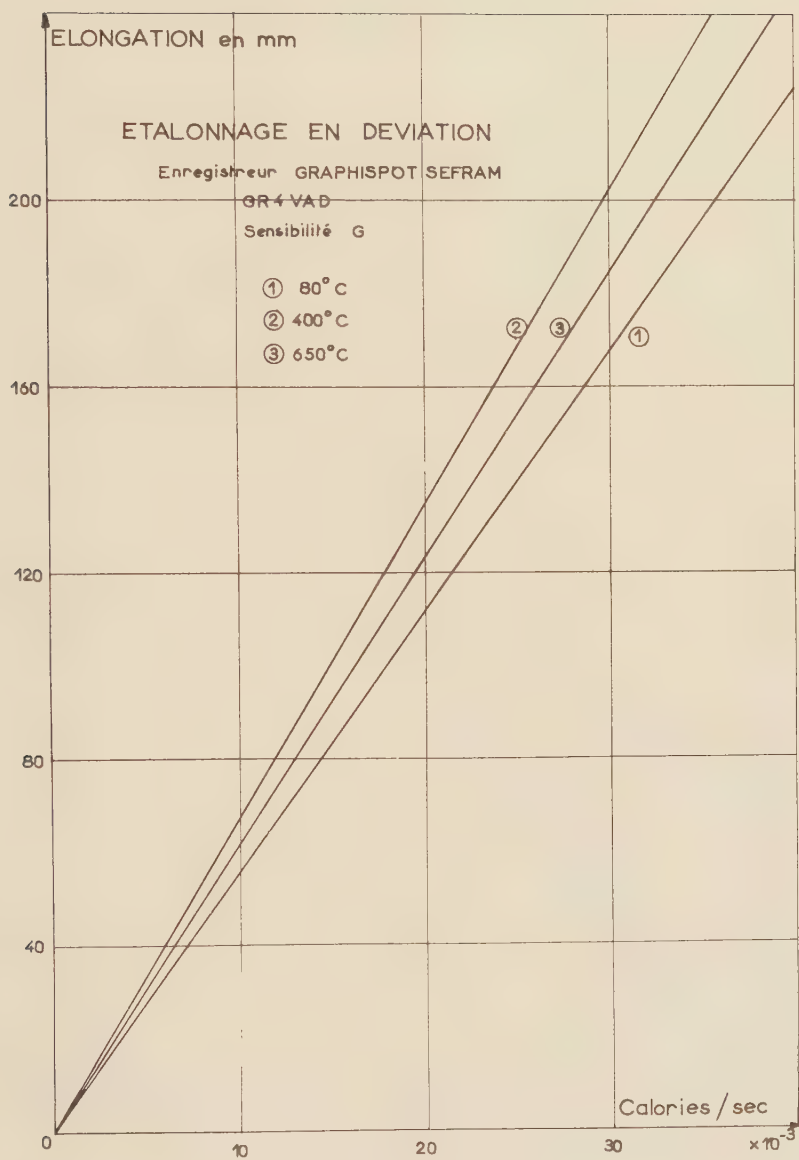


Fig. 6

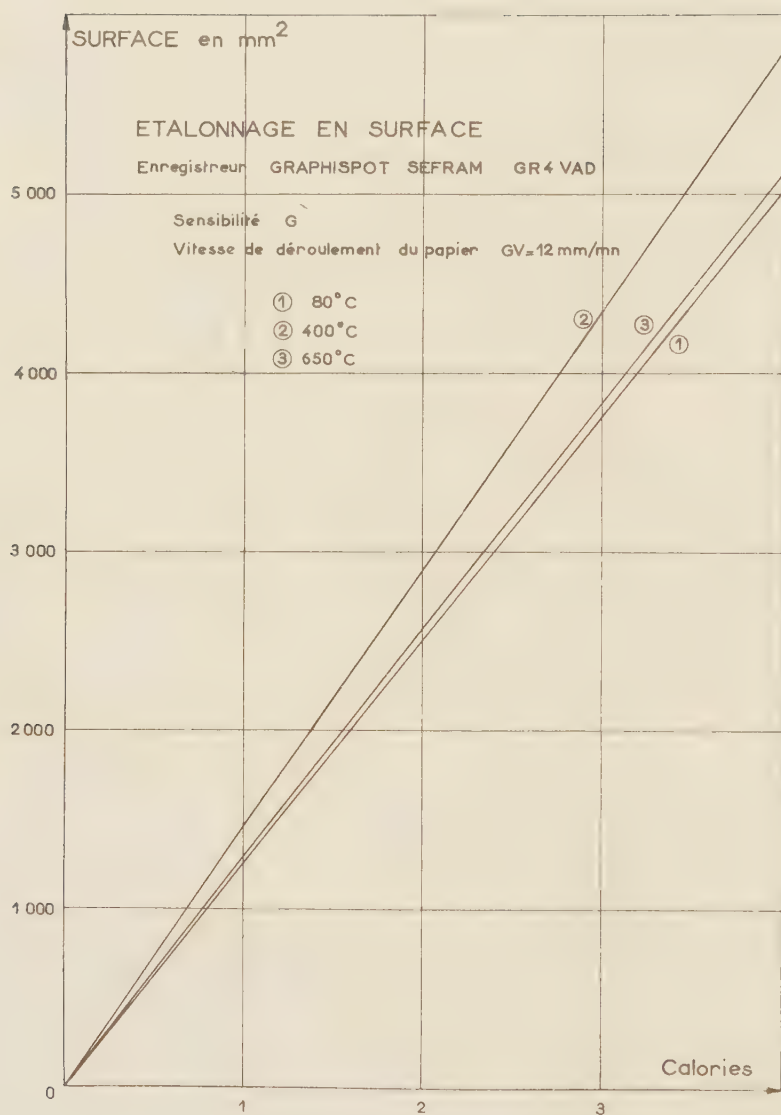


Fig. 7

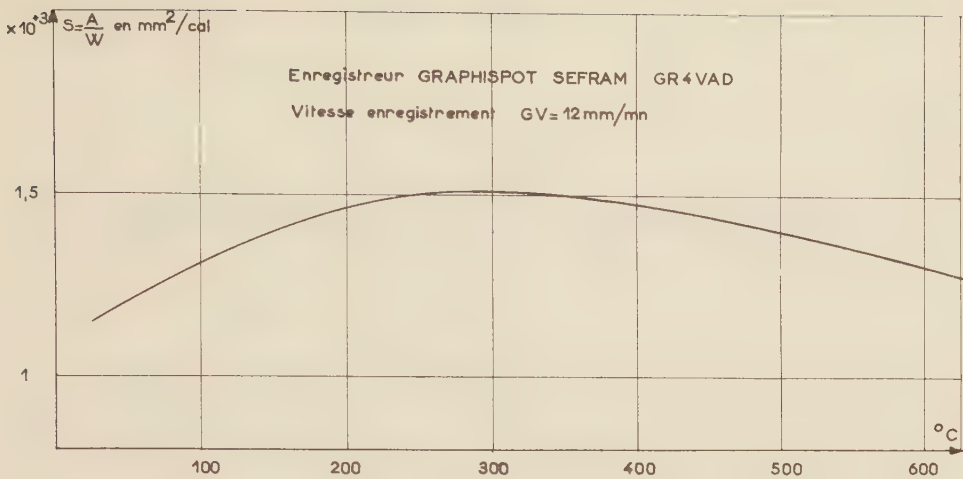


Fig. 8

## CHAPITRE III

### ENSEMBLE DE PROGRAMMATION DES TEMPÉRATURES

Compte tenu des fluctuations de la température ambiante et de la tension d'alimentation de l'enceinte chauffante (tension du réseau) il est nécessaire, pour obtenir au cours des différentes expériences, des vitesses de montée en température rigoureusement identiques, de prévoir un dispositif de programmation. De tels ensembles sont actuellement utilisés tant sur le plan industriel que sur le plan du laboratoire.

#### DISPOSITIF DE PROGRAMMATION -

En analyse thermique on appelle dispositif de programmation tout ensemble d'appareils qui permet d'obtenir, à l'intérieur d'une enceinte, une température  $\vartheta$  fonction du temps  $t$  suivant une loi  $\vartheta = f(t)$  déterminée par l'expérimentateur. Cette fonction  $f$  doit pouvoir être quelconque et notamment égale à une constante. Dans ce dernier cas l'ensemble fonctionne alors en dispositif de régulation.

Pour résoudre un tel problème, on peut prévoir plusieurs solutions [11]. Toutefois elles reposent toutes sur l'utilisation d'un servomécanisme plus ou moins complexe dont le bloc-diagramme peut être schématiquement représenté par la figure 9.

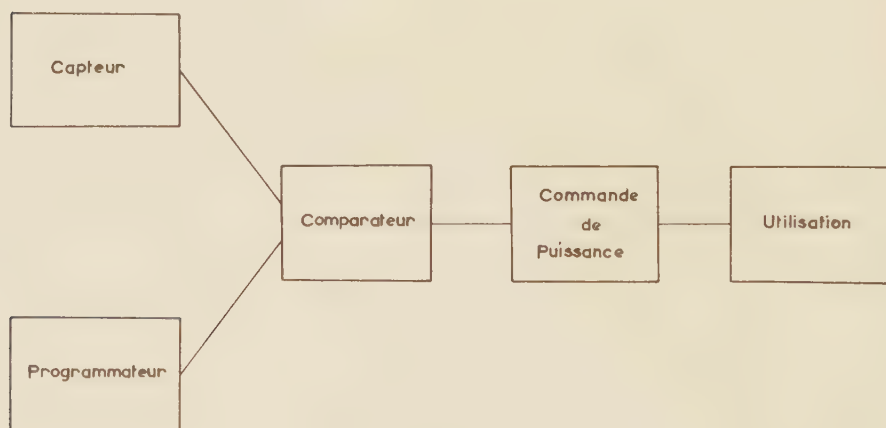


Fig. 9

## ANALYSE DES DIFFERENTS BLOCS -

### a) Le capteur.

Il traduit, en une grandeur électrique (tension), la température de l'enceinte.

### b) Le programmeur.

Il sert à matérialiser la fonction  $\vartheta = f(t)$  qu'on désire obtenir. Cette matérialisation peut être soit mécanique, graphique, magnétique etc. Le rôle du programmeur consiste à donner, de la fonction  $\vartheta = f(t)$ , une représentation dans la même grandeur physique que celle issue du capteur.

### c) Comparateur et commande de puissance.

Des deux informations précédentes (capteur-programmeur) le comparateur établit une information différentielle (dite d'erreur). Le dispositif de commande de puissance agit alors de telle sorte que cette information tende à s'annuler.

## CARACTERISTIQUES DEMANDEES AU SYSTEME DE PROGRAMMATION -

- Le bloc calorimétrique exécuté en acier réfractaire Nickral D peut supporter sans dommage une température permanente de l'ordre de 950°C. La plage de température utile a donc été limitée à la suivante : 15°C (température ambiante) - 950°C largement suffisante pour l'étude envisagée.

- Des expériences préliminaires ont montré que lors d'enregistrements enthalpiques de grande sensibilité, ceux-ci sont perturbés par les variations brutales de la puissance de chauffage. Ces perturbations sont dues à deux causes différentes :

1/ une action électrostatique qui n'apparaît que lors de la rupture ou de l'établissement du courant de chauffage ;

2/ une action magnétique qui, par suite du bobinage étudié des résistances chauffantes, n'est sensible que dans les mêmes conditions. Aussi, pour s'affranchir de ces perturbations, est-il nécessaire de disposer d'un ensemble de programmation agissant d'une manière continue. Cette condition exclue donc immédiatement tous les dispositifs de réalisation simple fonctionnant par "tout ou rien" ou "tout ou peu".

- Les expériences envisagées pouvant être de longue durée (plusieurs jours) il est intéressant que le dispositif n'exige en aucune circonstance une intervention humaine. On verra plus loin que cette condition, jointe à celle de la grande plage de température exigée, amène à modifier le principe couramment adopté dans les réalisations existantes de programmation continue.

- Outre ces différentes caractéristiques nous avons tenu à ce que l'ensemble de programmation soit d'une très grande facilité d'utilisation, d'une sécurité à toute épreuve, et surtout permette des résultats rigoureusement reproductibles.

Toutes ces caractéristiques font qu'il nous a été impossible d'utiliser des programmations existantes par suite de l'insuffisance de certaines de leurs données (domaine de température trop restreint, imprécision trop importante etc.).

## REALISATION DE L'ENSEMBLE DE PROGRAMMATION EXIGE

### PRINCIPE ADOPTE -

Celui-ci est conforme au servomécanisme représenté schématiquement figure 9. Pour obtenir une plus grande précision, une souplesse d'utilisation importante et une répartition géographique quelconque du four et du dispositif de programmation, nous avons choisi une représentation électrique (tension) tant pour le capteur que pour le programmeur.

### CHOIX DES ELEMENTS CONSTITUTIFS -

#### a) Le capteur.

A priori de nombreuses solutions nous étaient offertes. En effet il est très facile de transformer une température en une représentation électrique. Toutefois notre choix fut vite limité par suite des caractéristiques exigées : plage 15°C - 950°C, grande précision.

Si un élément X est une fonction de la température  $\vartheta$  la sensibilité d'un capteur où intervient X est d'autant plus grande que la dérivée  $\frac{dX}{d\vartheta}$  est grande. De plus si  $\frac{dX}{d\vartheta}$  est constant cette sensibilité sera elle-même constante quelque soit la température et par suite la précision de l'ensemble sera indépendante de celle-ci. Notre choix s'est donc porté sur des matériaux possédant une valeur  $\frac{dX}{d\vartheta}$  grande et si possible constante.

Les matériaux thermorésistants à coefficient de température négatif (thermistance C.T.N.) répondent très bien à la première condition. En effet on trouve couramment des thermistances pour lesquelles le coefficient de température  $\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{d\vartheta}$  atteint -0,05 % par degré. Par contre le terme  $\frac{dR}{d\vartheta}$  pour ces matériaux est loin d'être constant. De toutes façons ces matériaux se sont avérés inutilisables malgré leurs gros avantages par suite de leur faible plage de température utile (rarement supérieure à 200°C) et de leur température maximale d'utilisation (inférieure à 500°C) relativement basse. L'utilisation des thermocouples peut sembler une bonne solution. En effet leur pouvoir thermoélectrique est approximativement constant et leur plage d'utilisation est très étendue. Malheureusement la force électromotrice thermoélectrique reste très faible (quelques microvolts par degré) et l'amplification de cette tension continue reste difficile. Toutefois ces capteurs ne sont pas à rejeter pour une utilisation différente (domaine de température atteignant 1600°C) car ils présentent une robustesse intéressante et n'occupe qu'un volume négligeable.

Pour le cas particulier qui nous intéresse nous nous sommes orientés vers les matériaux thermorésistants à coefficient de température positif de haute fidélité. Parmi ceux-ci le platine vient évidemment en première place puisqu'il est couramment employé dans les thermomètres à résistances. Sa résistivité est donnée par la relation :

$$\rho = \rho_0 (1 + \alpha \vartheta) \quad \text{avec} \quad \alpha = 0,00392$$

pour un domaine de température s'étendant jusqu'à 900°C environ. Ce matériau présente toutefois l'inconvénient d'être relativement fragile et nécessite,

afin d'obtenir une bonne reproductibilité aux températures supérieures à  $600^{\circ}\text{C}$ , de nombreux cycles thermiques préalables. On verra par la suite que la présence d'un programmeur de résistance voisine de 2 000 ohms nous a conduit à prendre des sondes thermorésistantes en platine de valeurs ohmiques élevées, inusuelles sur le plan industriel. Ces sondes ont donc du être fabriquées.

### REALISATION DES SONDES THERMORESISTANTES -

L'obtention d'une valeur ohmique de l'ordre de celle du programmeur exige du fil de platine de 5/100 de millimètre de diamètre très fragile. Ce fil est bobiné, par l'intermédiaire d'un tour d'horloger, sur une canne en alumine de 2 millimètres de diamètre et de longueur utile de 200 millimètres. Cette canne est de plus percée longitudinalement de deux trous de 50/100 de millimètres de diamètre afin de permettre le raccordement de la résistance de platine aux fils de connexion (platine de 30/100 de millimètre de diamètre (figure 10).

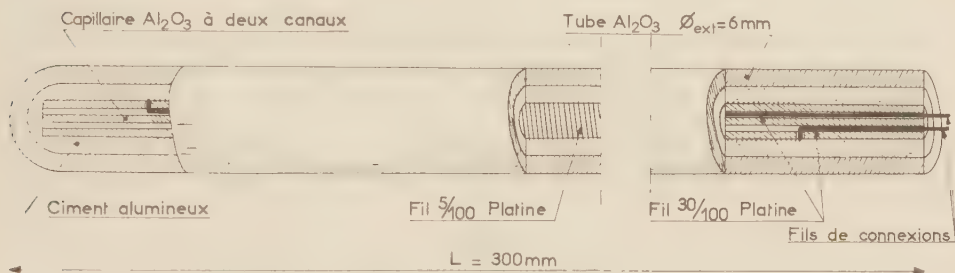


Fig. 10

Trois sondes identiques ont été fabriquées de manière à obtenir une résistance globale, à température ambiante, de l'ordre de celle du programmeur (1 000 ohms environ). Ces trois sondes sont placées symétriquement à l'intérieur du four contre le moufle de chauffage. Toutefois pour augmenter la résistance mécanique de ces sondes et pour protéger le fil de platine, elles sont cimentées au moyen d'un ciment alumineux (ciment BU 50030 de chez Degussit). Elles sont portées, avant utilisation, pendant deux heures, à une température de  $1\,200^{\circ}\text{C}$  pour permettre l'agglomération du ciment. De plus l'expérience ayant montré que l'isolement électrique des sondes vis à vis de la résistance de chauffage de l'enceinte était insuffisante, elles ont été placées à l'intérieur d'un tube d'alumine (AL 23 de chez Degussit :  $\Phi = 6\text{ mm}$ ,  $\Phi\text{ int.} = 3\text{ mm}$ ,  $L = 300\text{ mm}$ ). En résumé ces sondes thermorésistantes sont prêtes à l'utilisation sous la forme donnée par la figure 10.

La résistance de l'ensemble a été étalonnée en fonction de la température  $\vartheta$  et la courbe obtenue après cinq cycles thermiques ( $15^{\circ}\text{C} - 950^{\circ}\text{C}$ ) est identique à la courbe théorique donnée par la relation précédente  $R = R_0 (1 + \alpha \vartheta)$ . Pour essai, certaines de ces sondes thermorésistantes ont été portées pendant plusieurs heures à des températures de l'ordre de  $1\,450^{\circ}\text{C}$ . Au cours de ces expériences leur tenue en température a été excellente et aucun indice de vieillissement n'a pu être mis en évidence.

### b) Le programmeur.

L'appareil utilisé est un programmeur type PR 7211 de chez Philips. Celui-ci se compose d'un tambour isolant ( $\Phi = 122 \text{ mm}$ ,  $L = 250 \text{ mm}$ ) qui tourne autour de son axe de révolution à des vitesses angulaires réglables par bond, par l'intermédiaire d'un jeu de pignons entraînés par un moteur synchrone. La courbe  $\varphi = f(t)$  que l'on désire obtenir est matérialisée sur ce tambour à l'aide d'un fil métallique bobiné fermé, tenu par des goupilles emmanchées de force dans l'épaisseur du tambour. Bien que ce système puisse être considéré comme intéressant pour la réalisation de cycles thermiques identiques il s'avère peu souple d'emploi dans le cas de modifications. En effet, il est difficile de modifier le programme rapidement par suite des opérations mécaniques nécessaires à la fixation du fil bobiné sur le tambour.

La représentation électrique de la courbe  $\varphi = f(t)$  est obtenue à l'aide d'un potentiomètre bobiné, linéaire, de précision. Celui-ci est solidaire du chassis et appuie sur le fil bobiné. La valeur maximale de ce potentiomètre est de  $2\,700 \text{ ohms}$ .

### c) Ensemble de comparaison.

Comme dans la plupart des dispositifs similaires, la comparaison s'effectue sur les valeurs ohmiques des sondes thermorésistantes d'une part et du programmeur d'autre part au moyen d'un pont de Wheatstone.

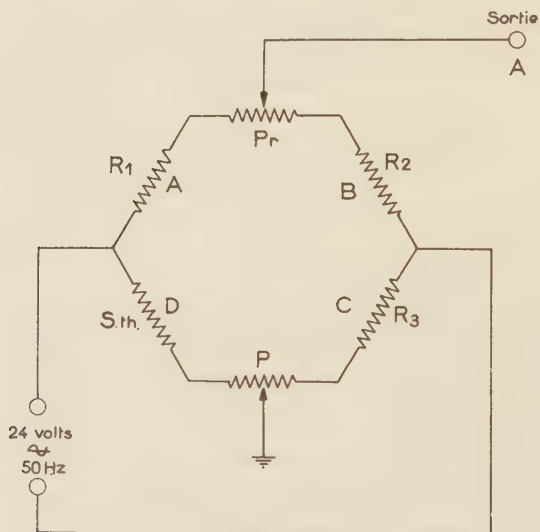


Fig. 11

Ce pont comprend, comme l'indique la figure 11, deux potentiomètres :

1/ Le potentiomètre  $P_r$  représente le programmeur. Il est placé dans la branche du pont opposée à celle où se trouvent les sondes thermorésistantes :  $S.th.$

2/ Le potentiomètre  $P$  de mise à zéro. C'est un potentiomètre de pré-

cision type "hélipot" 10 tours de 1 000 ohms. Sa présence, non obligatoire, est cependant très utile car elle permet d'équilibrer manuellement le pont. On peut ainsi, grâce à lui, commencer une programmation à partir de n'importe quelle température. Les résistances notées  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  sont des résistances de précision de haute fidélité. Elles sont telles que les impédances des deux branches AB et CD sont du même ordre de grandeur. Pour des raisons de simplification d'appareillage le pont est alimenté en alternatif 50 périodes, basse tension 24 volts stabilisés.

#### Fonctionnement.

Lorsque la température de l'enceinte est identique à celle prévue par le programme, c'est-à-dire lorsque le pont est équilibré, l'information différentielle, ou tension d'erreur, délivrée à la sortie du pont s'annule. Par contre, tel qu'il est monté, ce pont délivre un signal alternatif 50 Hz. en phase avec l'alimentation du four quand la température de l'enceinte est inférieure à celle prévue par le programme, et en opposition de phase dans le cas opposé. Ce signal possède de plus une amplitude fonction du déséquilibre de température existant entre la température vraie et celle désirée.

#### Remarque.

En cours d'utilisation la tension d'erreur provenant du pont est relativement peu importante (quelques dizaines de millivolts efficaces au maximum). Aussi, pour permettre des connexions longues (notamment entre le four et le reste de l'appareillage) et pour éviter dans la mesure du possible les parasites, il est préférable d'avoir un ensemble à basse impédance. Dans notre appareillage l'impédance de sortie du pont de Wheatstone est de l'ordre de 500 ohms.

#### d) Ensemble électronique et commande de puissance.

Jusqu'à maintenant la commande continue d'une puissance, même fort modeste comme celle de notre installation (3 kw.), ne pouvait s'effectuer que par les deux systèmes suivants [12] :

- 1/ amplificateur magnétique ;
- 2/ thyratrons à gaz.

Leur emploi conduisait alors à un ensemble volumineux, lourd et peu pratique. Heureusement depuis quelques années sont apparus sur le marché des thyratrons solides au silicium, d'encombrement très faible et de caractéristiques remarquables que nous avons préféré utiliser [13]. Dans les différents montages industriels à thyratrons, ceux-ci sont commandés généralement à l'aide d'un contrôle de phase. Ce système de commande est connu sous le nom de commande horizontale. Il consiste à appliquer à la grille des thyratrons une tension alternative  $V$  dont l'amplitude est constante mais de phase variable et superposée à une tension continue d'amplitude constante. Quoique très simple ce procédé ne permet pas d'obtenir sans intervention manuelle des excursions de phase supérieures à  $\frac{\pi}{2}$  dans les cas les plus favorables.

En effet, dans ces systèmes, le déphasage est généralement obtenu par un réseau déphaseur (X, R) qui comporte soit une réactance variable (capteur) et une résistance fixe R, soit l'inverse [14]. Si on utilise par exemple une résistance variable (capteur = sonde thermorésistante) et une réactance fixe X et si les valeurs maximales et minimales de la résistance variable sont données par les relations :

$$\frac{R_{\max.}}{R_{\min.}} = \frac{1}{n^2} \quad \text{et} \quad R_{\min.} R_{\max.} = X^2$$

le déphasage maximal obtenu est alors donné par :

$$\varphi_{\max.} = \pi - 4 \text{ Arc. tg. } n$$

Pour obtenir  $\varphi = \frac{\pi}{2}$  les relations précédentes donnent :

$$\frac{R_{\max.}}{R_{\min.}} \sim \frac{100}{16}.$$

Cette valeur représente une variation importante de R qu'il est difficile d'atteindre si l'on excepte les thermistances à coefficient de température négatif. Avec des éléments thermorésistants à coefficient de température positif tel que le capteur choisi (fil de platine) le déphasage maximal que l'on pourrait obtenir serait voisin de 60° pour la plage de température 15°C - 900°C.

Une telle limite impose une puissance commandée  $P_u$  toujours bien inférieure à la puissance  $P_\pi$  maximale utilisable avec une excursion de phase de  $\pi$ . En effet si l'on calcule le rapport  $\frac{P_u(60^\circ)}{P_\pi}$  on peut écrire :

$$P_u(60^\circ) = \frac{\int_{\frac{2\pi}{3}}^{\pi} \sin^2 \omega t. d(\omega t)}{\int_0^\pi \sin^2 \omega t. d(\omega t)} P_\pi \quad \text{soit} \quad P_u(60^\circ) \approx \frac{2}{10} P_\pi$$

ce qui ne représente qu'une très faible partie de la puissance maximale possible avec le même dispositif.

Il en résulte donc une utilisation irrationnelle de la source de puissance et du circuit de puissance commandé (thyratrons). Si le circuit d'utilisation est purement résistif (cas général d'un four) on peut calculer la puissance fournie par les thyratrons en fonction de l'angle de passage du courant (angle de déphasage).

On a en effet :

$$f(\varphi) = \frac{P(\varphi)}{P_\pi} = \frac{\int_{\pi-\varphi}^{\pi} \sin^2 \omega t. d(\omega t)}{\int_0^\pi \sin^2 \omega t. d(\omega t)}$$

soit :

$$f(\varphi) = \frac{2}{\pi} \left( \frac{\varphi}{2} - \frac{1}{4} \sin 2\varphi \right)$$

Cette fonction  $f(\varphi)$  est représentée figure 12 et montre clairement que la limite pratique  $\varphi_{\max} = 60^\circ$  conduit à un rendement déplorable de l'installation.

Pour s'affranchir de ces inconvénients et pour permettre simultanément un fonctionnement complètement automatique du dispositif dans toute la plage

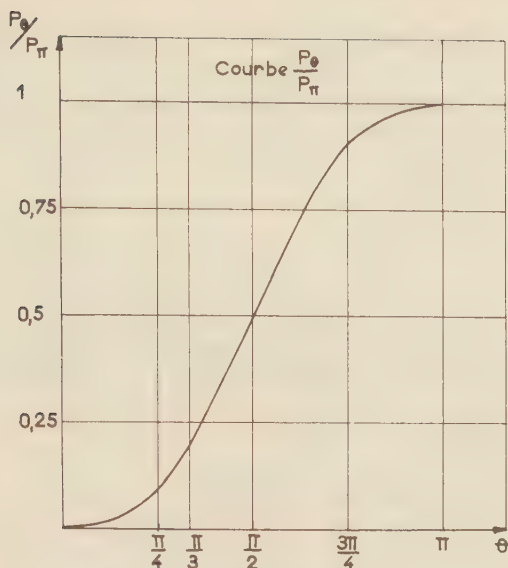


Fig. 12

de température utile nous avons préféré mettre au point un dispositif différent.

#### PRINCIPE DU DISPOSITIF ELECTRONIQUE D'ASSERVISSEMENT -

Le principe de base de l'ensemble électronique réside dans la transformation d'une variation d'amplitude de la tension alternative issue du pont détecteur (tension d'erreur) en une excursion de phase pouvant atteindre  $180^\circ$  [15]. La phase de référence est celle de la tension alternative alimentant le circuit de puissance.

La commande des circuits "d'allumage" des thyratrons (solides ou à gaz) par déphasage d'une tension alternative fait intervenir des difficultés importantes quant à l'obtention d'une phase variable à amplitude constante et d'un déphasage atteignant une fraction importante de  $\pi$ . Pour ces raisons nous nous sommes orientés de préférence vers les circuits à impulsions dont la souplesse et les multiples possibilités sont bien connues et qui, de plus, se prêtent aisément à la commande des thyratrons solides [16].

Ceci étant admis les raisons qui nous ont conduit à prendre comme schéma définitif celui indiqué figure 13 sont multiples. En effet, pour résoudre un problème, le réalisateur d'un ensemble électronique possède généralement de nombreuses solutions parmi lesquelles il lui faut choisir : outre les caractéristiques demandées à l'appareil, le prix de revient, la simplicité, la sécurité, les délais de livraison des pièces détachées, l'habitude etc. sont autant de raisons qui interviennent dans l'établissement du bloc-diagramme définitif.

Sur celui-ci on distingue :

1/ un amplificateur alternatif destiné à amplifier l'information différentielle issue du pont détecteur ;

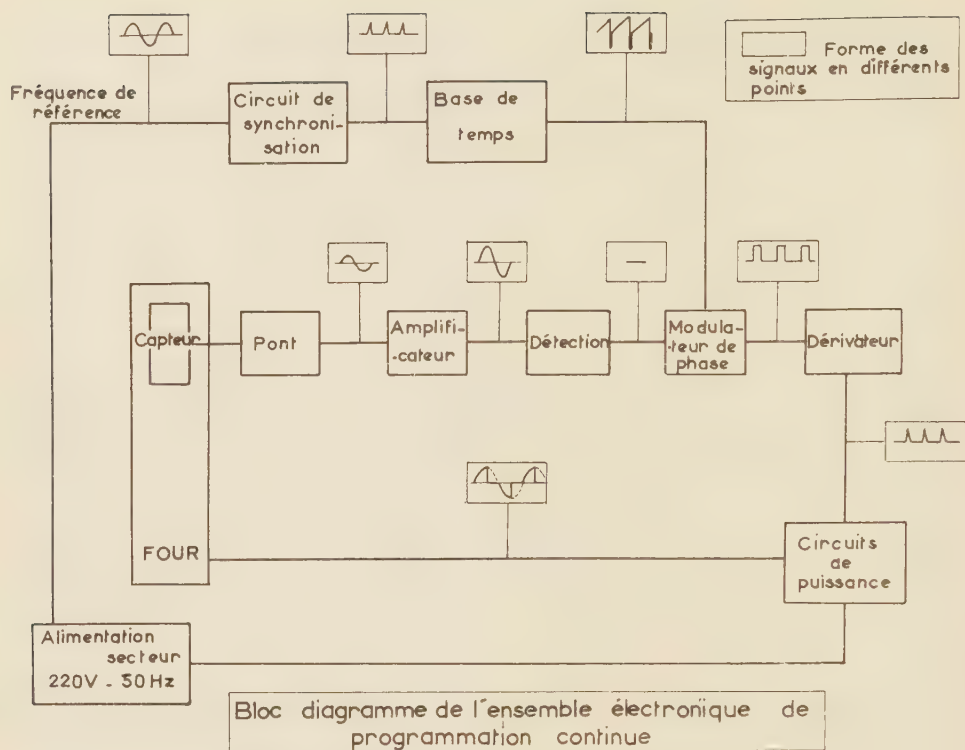


Fig. 13

2/ un circuit de détection transformant la tension d'erreur alternative en une tension continue.

3/ une base de temps (et ses circuits de synchronisation) qui délivre des signaux déclenchant le modulateur.

4/ un modulateur de phase transformant la variation d'amplitude de la tension continue d'erreur en une excursion de phase.

5/ des circuits de puissance.

6/ enfin, non indiqués sur le schéma, il faut signaler la présence de circuits annexes (comparateur de phase, relais etc.) destinés à faciliter l'emploi de l'ensemble.

#### ANALYSE DES DIFFERENTS BLOCS -

##### 1/ Amplificateur de tension d'erreur (figure 14).

Cet amplificateur comporte deux étages (tubes 1 et 2). Pour obtenir un bon rapport signal bruit le premier étage est du type à basse impédance d'entrée "grille à la masse". De plus sa tension d'alimentation est de faible valeur et stabilisée par le tube OA2. Le deuxième étage ne présente aucune particularité spéciale. L'ensemble (tubes 1 et 2) possède un gain en tension de l'ordre de 5 000. La tension de sortie de cet amplificateur est envoyée :

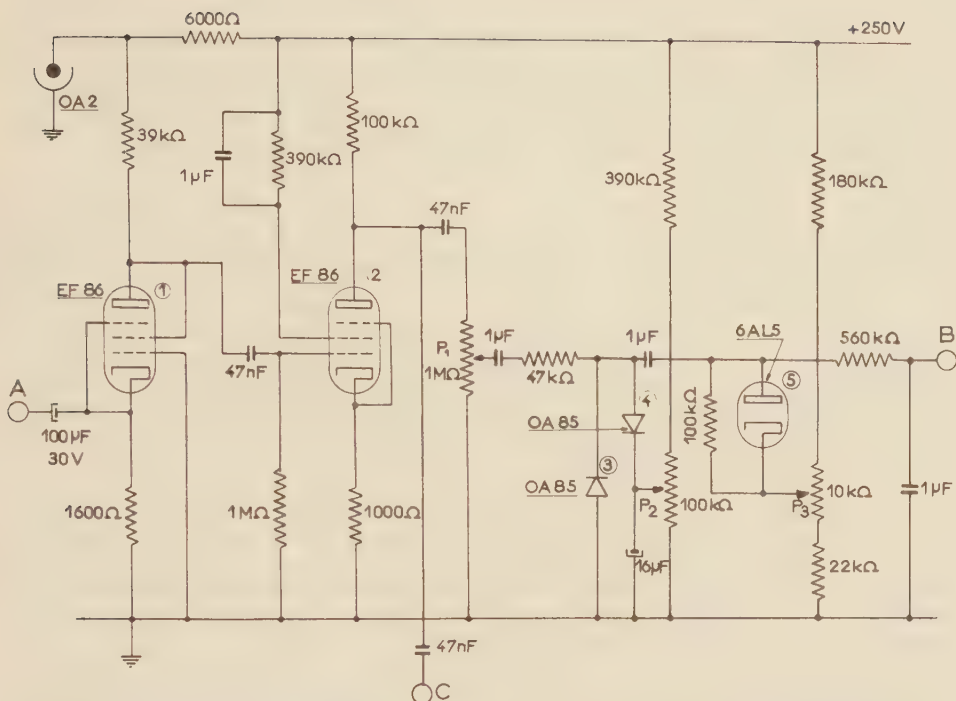


Fig. 14

1/ au comparateur de phase (borne C décrit par la suite) ;

2/ au potentiomètre  $P_1$ .

Ce potentiomètre (ajustable) règle l'amplitude de la tension amplifiée et permet donc un réglage de sensibilité. Les diodes 3 et 4 forment un double écrêteur dont le seuil est réglable par l'intermédiaire du potentiomètre ajustable  $P_2$ . La présence de ce circuit est nécessaire pour rester, quelque soit la tension d'entrée en A, dans les limites de fonctionnement du modulateur de phase.

2/ Détection (figure 14).

La tension issue du double écrêteur est envoyée sur un circuit de détection crête (tube 5) à grande constante de temps. La tension continue résultant de cette détection s'ajoute à une tension continue réglable (potentiomètre  $P_3$ ) qui permet de faire le zéro du modulateur de phase.

3/ Base de temps et circuits de synchronisation (figure 15).

Trois impératifs sont à considérer en ce qui concerne la fréquence, la stabilité et la forme de la tension issue de la base de temps.

a) Fréquence.

La durée de conduction du circuit de puissance étant au maximum de  $180^\circ$  nous nous sommes naturellement orientés vers un dispositif pouvant

conduire pendant les deux alternances afin d'avoir des vitesses de montée en température les plus grandes possibles. Le problème consistait donc à commander deux thyristors solides à des intervalles de temps séparés d'une demi-période. Si  $F$  est la fréquence d'utilisation, la base de temps doit donc délivrer des signaux à la fréquence de récurrence  $2F$ . Pratiquement on aura des signaux de fréquence 100 Hz. puisque le réseau (50 Hz.) est pris comme source de puissance.

b) Stabilité.

Celle-ci doit être assurée tant en phase qu'en amplitude.

c) Forme.

Pour obtenir un fonctionnement rigoureux du modulateur de phase il est intéressant de disposer de dents de scie possédant la forme particulière indiquée figure 17 b. La linéarité de ce signal quoique non nécessaire peut dans certains cas être très utile. En effet cette linéarité, si elle existe, permet d'avoir une relation directement proportionnelle entre la tension d'erreur et l'angle de déphasage.

Ces impératifs étant considérés nous avons choisi une base de temps type "sanatron" procurant précisément au "signe" près la forme des dents de scie désirée (linéaire et à décrochement) - (tubes 9, 10, 11, 12). De plus, cette base de temps présente l'avantage de pouvoir être aisément synchronisée. Le changement de "signe" des signaux s'effectue à l'aide d'un déphaseur type "paraphase" (tube 13).

Pour un bon fonctionnement de l'ensemble il est indispensable d'obtenir une synchronisation très vigoureuse. Ceci est réalisé en utilisant des impulsions positives sous basse impédance, à la fréquence  $2F$ , envoyées sur la grille (D) du premier tube de la base de temps (tube 9). Cette grille étant inutilisée dans les bases de temps du type "sanatron" on a ainsi un fonctionnement sûr puisque la liaison circuit de synchronisation-base de temps est irréversible.

Dispositif de synchronisation.

Pour obtenir les impulsions de synchronisation on utilise deux "triggers" de Schmidt (tubes 6 et 7) commandés respectivement par les deux alternances de la tension d'utilisation. Les créneaux à la fréquence  $F$  délivrés par ces triggers sont ensuite dérivés, les tops négatifs supprimés, les tops positifs ajoutés et envoyés sur un étage à charge de cathode (tube 8) précédant la base de temps. Cet ensemble produit donc des tops positifs à basse impédance et à fréquence  $2F$ .

La figure 15 montre l'existence de différents réglages :  $P_4, P_5, P_6, P_7$ .

a) Les potentiomètres ajustables  $P_4, P_5$  et  $P'_4, P'_5$  commandent respectivement les deux triggers et permettent d'obtenir des tops positifs dont la position correspond rigoureusement à l'instant du passage par zéro de la tension d'alimentation.

b) Le potentiomètre ajustable  $P_6$  permet d'amener la fréquence propre d'oscillation de la base de temps à une valeur légèrement plus faible que  $2F$  afin que la synchronisation s'effectue aisément.

c) Le potentiomètre  $P_7$  règle l'amplitude des dents de scie et par conséquent, comme on le verra dans l'étude du modulateur, la sensibilité du dispositif.





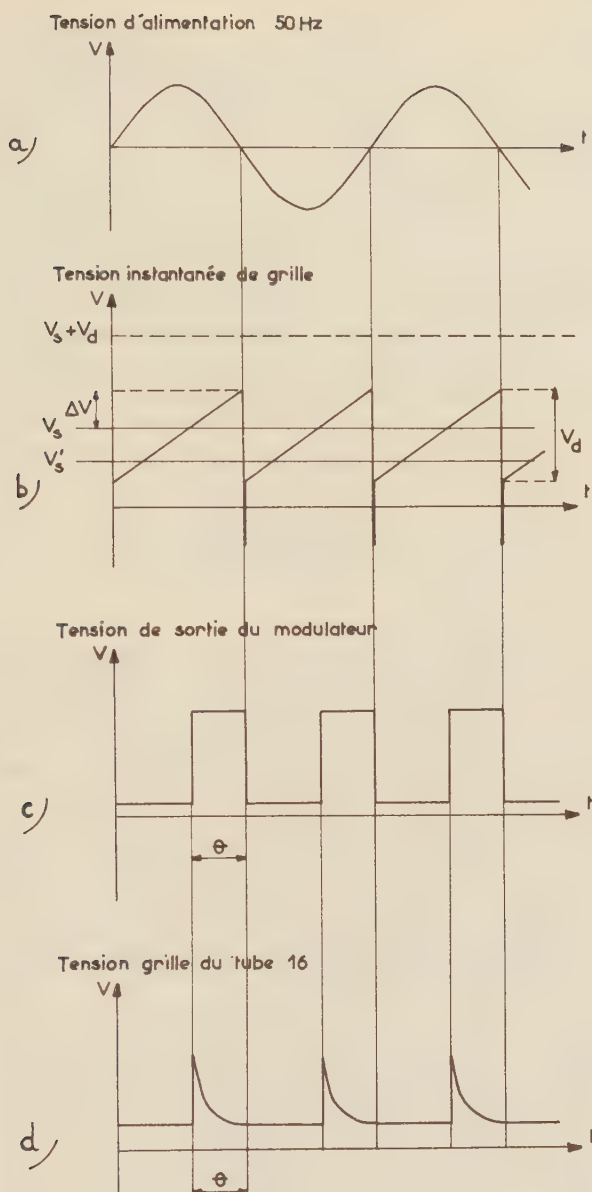


Fig. 17

#### Caractéristiques des thyratrons solides utilisés.

Les thyratrons employés sont du type C35D de la General Electric [16] ou encore depuis quelques mois du type équivalent 2N688 de la C.F.T.H. Ces thyratrons permettent de contrôler des courants pouvant atteindre 16 ampères sous une tension de 280 volts en régime permanent pour une puissance de commande de l'ordre de 0,5 watt.

Cas d'un seul thyatron solide (figure 16).

Compte tenu des caractéristiques précédentes nos premiers essais ont portés sur l'utilisation d'un seul thyatron dont la puissance était largement suffisante pour atteindre la température limite de notre ensemble calorimétrique (950°C).

La commande en impulsion du type de thyatron choisi demande de disposer d'une impulsion de commande de 6 volts crête à crête sous environ 100 ohms d'impédance interne. Ceci est réalisé par l'étage d'amplification (tube 16) suivi du transformateur d'impulsion T.I. Toutefois pour ne pas détériorer le thyatron certaines précautions sont absolument nécessaires :

a) On ne peut envoyer directement le signal délivré par le transformateur T.I. sur l'électrode de commande (gate). En effet ce signal est formé d'impulsions à fréquence  $2F$  alors que pendant la durée de la tension inverse le "gate" doit avoir un potentiel compris entre +0,25 et -5 volts. Pour éviter cet inconvénient, le circuit de protection comporte deux diodes OA 210 et une résistance de 2 200 ohms [16].

b) De plus le potentiel de l'électrode de commande ne doit en aucun cas devenir inférieur à -5 volts, ce qui nécessite la présence de la diode OA 85 en série avec le circuit de commande.

### Cas de deux thyratrons solides.

Pour obtenir des vitesses de montée en température plus importantes nous avons été tenus d'utiliser deux thyratrons disposés tête-bêche. Les circuits "d'allumage" des deux thyratrons solides sont analogues au cas précédent et alimentés par un transformateur d'impulsions (L.I.E. type 14616) à deux secondaires séparés. Les circuits de protection (figure 18) se déduisent évidemment de ceux de la figure 16. Dans cette figure il est toutefois à remarquer que la charge Z est constamment, par suite des protections, traversée par le courant des diodes OA 210. Avec les caractéristiques de notre installation ce courant est de l'ordre de 200 milliampères et interdit donc l'arrêt complet du chauffage. Toutefois ceci n'est pas un inconvénient dès que la température recherchée à l'intérieur de l'enceinte s'éloigne suffisamment de la température ambiante et que les vitesses de montée en température sont suffisamment importantes.

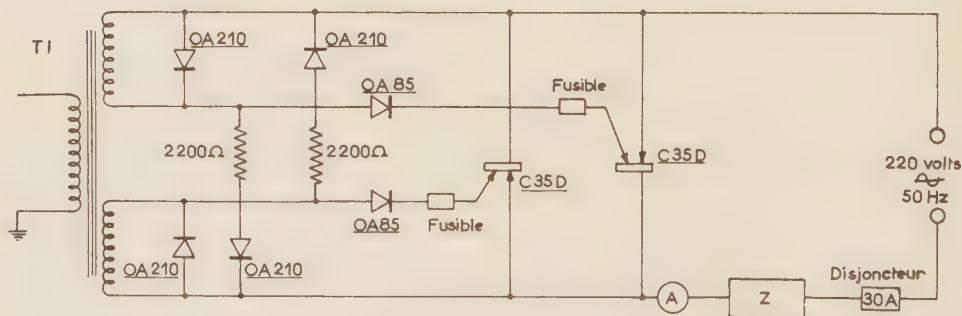


Fig. 18

## 6/ Circuits annexes.

### a) Comparateur de phase (figure 19).

On a vu que le pont détecteur délivre un signal alternatif à 50 Hz. en phase avec la tension d'alimentation du four quand la température de l'enceinte est inférieure à celle prévue par le programme et en opposition de phase dans le cas opposé. Mais la détection d'un signal alternatif ne tenant pas compte de la phase de ce dernier il est nécessaire de supprimer le signal de commande quand la température de l'enceinte est supérieure à celle prévue par le programme. Pour cela on utilise un comparateur de phase (tube 17) dont la tension d'entrée provient après une grande amplification (tube 18) de la tension d'erreur présente en C (figure 14). Ce comparateur fait basculer, s'il y a lieu, un relais R.T.4 (Langlade et Picard : type 200 - 5 000 ohms) ce qui supprime le signal de commande sur le thyatron solide.

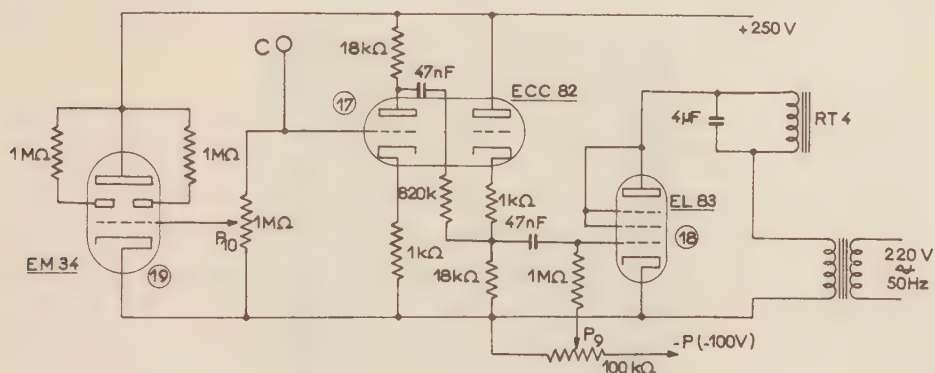


Fig. 19

### b) Circuits de sécurité et de visualisation.

L'indicateur cathodique (figure 19) (tube 19) permet d'avoir en cours de fonctionnement un ordre de grandeur de l'angle de conduction. Le potentiomètre ajustable  $P_{10}$  est simplement un potentiomètre de réglage de la sensibilité de l'indicateur cathodique. L'état de conduction ou de non conduction des thyratrons solides est indiqué par deux voyants lumineux (vert-rouge) branchés par l'intermédiaire du relais RT4.

La sécurité est assurée par deux systèmes indépendants :

1/ un microvoltmètre à contact est branché à un thermocouple platine-platine rhodié placé contre la résistance chauffante du four. Lorsque la température de l'enceinte dépasse une température limite (réglable au gré de l'expérimentateur) cet appareil déclenche un relais qui coupe l'alimentation générale. De plus ce microvoltmètre est gradué en degré et permet donc de connaître à chaque instant la température existant à l'intérieur du four.

2/ Un disjoncteur thermique temporisé est branché en série avec l'alimentation générale et protège l'ensemble en cas de surintensité anormale et de coupure du réseau de durée supérieure à la temporisation du disjoncteur (15 secondes).

De part la construction même de l'ensemble, toute panne du système électronique (tube, alimentation H.T. etc.) ne peut qu'arrêter les tops de commande et donc supprimer le chauffage de l'enceinte. Il est à préciser que pour faciliter l'emploi de l'ensemble une horloge à contact a été montée de telle sorte que la mise en route automatique à n'importe quel moment soit rendue possible.

#### ESSAIS DE L'APPAREIL ET POSSIBILITES -

L'ensemble du dispositif se présente sous la forme d'un rack (figure 20). De bas en haut on distingue : l'alimentation B.T. et H.T., le programmeur Philips, l'ensemble électronique, l'ensemble de sécurité et le microvoltmètre à contact. Les essais ont porté sur l'enceinte décrite au chapitre précédent comportant l'écran et le calorimètre en nickral.

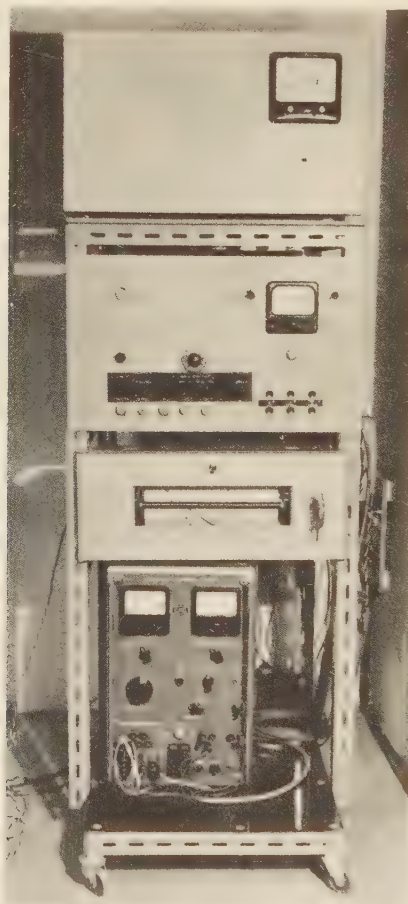


Fig. 20

### a) Essais électroniques.

La courbe de la figure 21 résume ces essais. Elle représente, dans des conditions données de sensibilité, la courbe du déphasage obtenu après le modulateur en fonction de la tension d'erreur issue du pont détecteur. On remarquera sur cette courbe qu'il existe un domaine important pour lequel le déphasage est une fonction linéaire de la tension d'erreur, la non linéarité étant provoquée, au-dessus d'une certaine valeur de la tension, par l'entrée en jeu du double écrêteur. Cette plage de linéarité peut être réduite ou augmentée à volonté et les positions des points A et B de la figure 21 sont indépendamment réglables. Ces réglages s'effectuent au moyen des potentiomètres indiqués précédemment.

La meilleure sensibilité obtenue correspond à un déphasage de  $180^\circ$  pour une tension d'erreur de 0,3 millivolt. Le calcul montre que cette tension d'erreur, compte tenu du pont détecteur et des sondes thermorésistantes, correspond à une variation de résistance des sondes d'environ  $10^{-4}$  ohms soit une variation de température de l'ordre de  $\frac{1}{40}$  de degré.

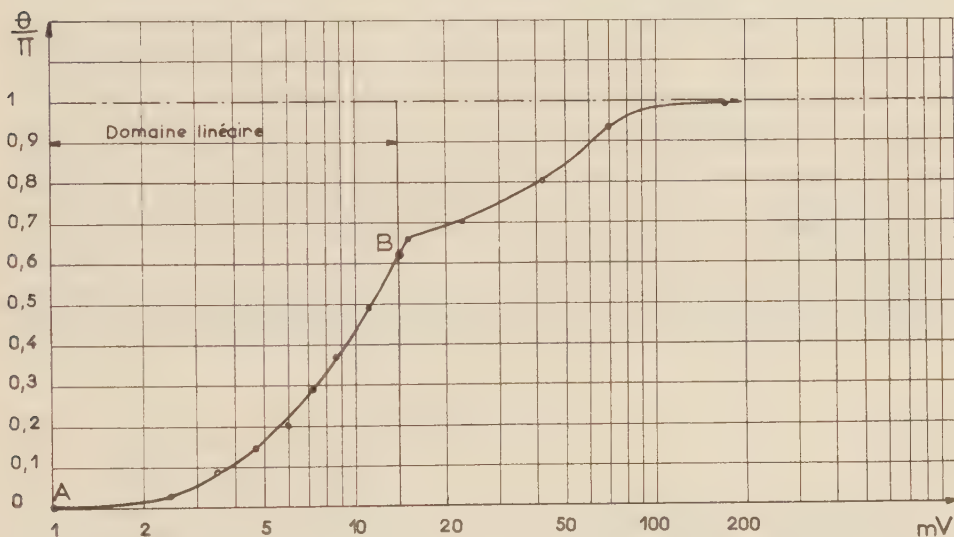


Fig. 21

### b) Essais thermiques.

#### 1) en régulation.

Les essais ont portés sur plusieurs jours et pour différentes températures de stabilisation. La température est repérée par deux moyens.

α) un thermomètre Beckmann au 1/100 de degré placé à la périphérie du calorimètre.

β) un thermocouple Chromel-Alumel dont la tension est enregistrée par un enregistreur à décalage d'origine et dont la sensibilité globale est de  $0,5^\circ\text{C}$  par centimètre d'élongation.

A titre d'exemple, pour la température de stabilisation de  $204^{\circ}\text{C}$ , les résultats obtenus sont les suivants.

L'enregistrement montre une variation maximale, pour la durée de l'expérience, de  $1/10$  de degré correspondant aux valeurs limites relevées au thermomètre Beckmann ( $204, 25^{\circ}\text{C}$  -  $204, 34^{\circ}\text{C}$ ). Toutefois il faut remarquer que les enregistrements nocturnes (de 20 h à 8 h environ) montrent une variation bien plus faible puisque l'on obtient alors une droite rigoureuse. Dans ce cas la variation reste inférieure à l'épaisseur du trait d'enregistrement ( $0,5\text{ mm}$ ), soit une variation de température inférieure à  $2,5/100$  de degré. Cette différence entre les enregistrements nocturnes et diurnes ne s'explique que par les perturbations (courants d'air etc.) provoqués par la présence de l'observateur notant la température.

## 2) en programmation.

Différents programmes parcourus à des vitesses variables ont été essayés. Dans tous les cas, l'enregistrement de la température à l'intérieur de l'enceinte a donné une courbe parfaitement semblable à celle inscrite sur le programmeur. Il est évidemment nécessaire, pour obtenir cette similitude, de tenir compte, dans l'établissement du programme, de l'inertie thermique du four considéré et du maximum de puissance commandée. Dans les montées linéaires de température, des vitesses de l'ordre de  $100^{\circ}\text{C}$  par heure ont couramment été obtenues sur la plage  $50^{\circ}\text{C}$  -  $650^{\circ}\text{C}$ . L'enregistrement de la température au cours de ces montées prouve une linéarité dont les défauts sont inférieurs à l'épaisseur du trait d'enregistrement et une reproductibilité qui ne peut être mise en doute. L'inertie thermique de notre four ne permettait pas la réalisation de descente en température à des vitesses supérieures à  $30^{\circ}\text{C}$  par heure autour de  $400^{\circ}\text{C}$ , et à  $10^{\circ}\text{C}$  par heure autour de  $100^{\circ}\text{C}$ . Par contre l'utilisation d'un second four à refroidissement forcé par fluide nous a permis d'obtenir des vitesses de montée et de descentes identiques et importantes ( $50^{\circ}\text{C}$ ) utiles pour déterminer avec précision dans des circonstances rigoureusement constantes l'hystérésis thermique des transitions de phase étudiées.

## CONCLUSION

Les caractéristiques définitives de l'ensemble de programmation précédemment décrit sont en fait, bien supérieures aux caractéristiques nécessaires pour mener à bien l'étude enthalpique envisagée. Ainsi, parmi l'infinité de programmes possibles, seules des montées et descentes linéaires en température nous ont été utiles.

Cet appareil qui, au prime abord, peut sembler compliqué, s'est révélé à l'usage d'un emploi très simple. Le réglage des potentiomètres étant effectué une fois pour toutes, aucune modification ultérieure de ces réglages n'a été nécessaire malgré le fonctionnement pratiquement continu de l'ensemble depuis sa réalisation en janvier 1960. De même, depuis cette date aucune panne due aux circuits électroniques n'est survenue.

De toutes façons, ce dispositif de programmation continue de température est susceptible de nombreuses applications nécessitant sa souplesse et sa précision maximale : en particulier dans l'étude de la croissance des cristaux, en catalyse, en biologie etc.

## CHAPITRE IV

# RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

### GENERALITES

Les études thermiques qui suivent sont effectuées grâce au dispositif d'analyse thermique décrit au chapitre II. La programmation en température est assurée par l'ensemble décrit au chapitre III.

Toutes les expériences sont faites, pour chaque composé étudié, à des vitesses de montée en température rigoureusement constantes. La température régnant à l'intérieur des échantillons est mesurée, à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel, par un pyromètre potentiomètre Meci type E.S.P.M. à compensation de soudure froide. Dans certains cas elle est enregistrée par un enregistreur Sefram type Graphispot, la température de référence étant alors celle du mélange glace-eau.

La mesure des poids est faite par une balance de laboratoire Mettler type B.5 permettant d'atteindre aisément le 1/10 de milligramme, précision largement suffisante pour toutes nos expériences.

#### I - PREPARATION DES ECHANTILLONS -

##### A - TITANATE DE BARYUM -

De nombreux auteurs ayant étudié le titanate de baryum ont mis en évidence le rôle important des impuretés éventuellement présentes [17, 18]. Pour éliminer le plus possible leurs influences les produits utilisés sont les plus purs de E. Merck (Darmstadt). De plus, afin d'obtenir dans nos multiples essais des résultats comparables, nous avons fabriqué, en une seule fois, toute la quantité de  $\text{BaTiO}_3$  nécessaire à l'ensemble de nos mesures (500 grammes).

Le procédé de fabrication est celui décrit par L. Eyraud [19], il correspond à la réaction en phase solide suivante :



Pour cela, le mélange de carbonate de baryum et d'oxyde de titane, soigneusement dosé en proportion équimoléculaire, est chauffé à 1 100°C pendant une heure. En effet Turlier a montré qu'une telle cuisson est suffisante pour assurer la totalité de la réaction [20].

La poudre de  $\text{BaTiO}_3$  ainsi obtenue est le point de départ de tous nos échantillons. La réalisation de céramiques s'effectue par compression de cette poudre, préalablement additionnée d'un liant (collodion), dans une matrice puis par frittage à haute température.

#### B - TITANATE DE PLOMB -

Le procédé de fabrication est celui indiqué par Cole et Espenchied [21] repris par Turlier [22]. Le point de départ est  $\text{PbO}$  et  $\text{TiO}_2$ . Ce mélange, avec excès de  $\text{PbO}$ , est chauffé pendant quatre heures à  $900^\circ\text{C}$ . L'excès de  $\text{PbO}$  est alors extrait à l'acide acétique bouillant. Le composé obtenu se présente sous l'aspect d'une poudre jaune très brillante et de forte densité. La microphotographie (figure 22) montre une poudre très cristallisée dont le diamètre moyen des grains peut être évalué à environ  $20 \pm 5$  microns.



Fig. 22

Il ne nous a pas été possible d'obtenir des céramiques de  $\text{PbTiO}_3$  par suite des difficultés résultants de la facilité de sa décomposition vers  $1\,200^\circ\text{C}$ . Les publications soviétiques et notamment celles de Bieliaef et A. Kodakof [23], de G. A. Smolensky [24] précisent ces difficultés. Ces auteurs ont pu toutefois réaliser des échantillons céramiques de  $\text{PbTiO}_3$  mais ne donnent aucune précision sur les méthodes de fabrication (adjonction avant cuisson de "minéralisant"...).

#### C - ZIRCONATE DE PLOMB -

Ce composé est fabriqué selon le procédé décrit par Roberts [25] qui donne satisfaction pour la préparation des échantillons en poudre. Les produits de départ sont  $\text{PbO}$ ,  $\text{BaCO}_3$  et  $\text{ZrO}_2$ . Ils sont pesés, dans les proportions stoechiométriques désirées, puis brassés vigoureusement en solution aqueuse pendant une heure. Le produit résultant est alors filtré, séché, concassé et tamisé dans un tamis de 50 mailles au pouce. La poudre ainsi obtenue est ensuite chauffée pendant une heure à  $1\,050^\circ\text{C}$  dans un récipient clos en platine.

La fabrication des céramiques, comme dans le cas de  $\text{PbTiO}_3$ , amène des difficultés. Roberts [25] donne toutefois un procédé de fabrication très détaillé. Malgré ses précisions il nous a été très difficile de fabriquer de bonnes pastilles céramiques de  $\text{PbZrO}_3$ . En effet le frittage doit se faire sous atmosphère oxydante (air) avec une pression partielle d'oxyde de plomb suffisante, ce qui, sur le plan pratique, est difficilement réalisable pour un prix de revient réduit. Néanmoins après plusieurs tentatives quelques pastilles de céramique de  $\text{PbZrO}_3$  ont pu être réalisées.

## II - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

### A - TITANATE DE BARYUM -

#### - Etude thermique.

Par suite de la faible thermicité de la transition ferro-paraélectrique du titanate de baryum toutes les mesures concernant cette transition sont faites en utilisant constamment la plus grande sensibilité de l'enregistreur soit la sensibilité G correspondant à une déviation de 250 millimètres pour 55 microvolts.

Des expériences préliminaires ont montré que le titanate de plomb ( $\text{PbTiO}_3$ ), dans le domaine utile de température ( $15^\circ\text{C} - 140^\circ\text{C}$ ), ne présente aucune transformation énergétique apparente. C'est pourquoi il est utilisé comme échantillon témoin dans toutes les mesures qui suivent.

Il est nécessaire, pour assurer l'égalité des capacités calorifiques des deux cellules du bloc d'analyse thermique, de connaître la loi de variation, en fonction de la température, de la chaleur spécifique de l'échantillon témoin ( $\text{PbTiO}_3$ ) et de l'échantillon étudié ( $\text{BaTiO}_3$ ). Pour cela nous avons pris la relation usuelle suivante :

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

dans laquelle  $C_p$  est exprimé en cal.  $\text{deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$  et T en degrés Kelvin. Les coefficients a, b, c sont donnés par :

$$\begin{aligned} \alpha) \text{ pour } \text{BaTiO}_3 : a &= 29,03 \\ b &= 2,04 \cdot 10^{-3} \\ c &= 4,58 \cdot 10^5 [26]. \end{aligned}$$

à  $\pm 1 \%$  dans le domaine de température  $298^\circ\text{K} - 1800^\circ\text{K}$ .

$$\begin{aligned} \beta) \text{ pour } \text{PbTiO}_3 : a &= 18,7 \\ b &= 23,3 \cdot 10^{-3} \\ c &\neq 0 [27]. \end{aligned}$$

à  $\pm 3 \%$  dans le domaine de température  $300^\circ\text{K} - 850^\circ\text{K}$ .

#### 1/ Analyse thermique sur poudre de $\text{BaTiO}_3$ .

On a vu précédemment [20] que la réaction en phase solide conduisant à la formation de  $\text{BaTiO}_3$  est complète après une cuisson à  $1100^\circ\text{C}$  pendant une heure. De plus nous avons remarqué, ainsi que [28], que le diamètre moyen des grains est une fonction de la température de cuisson à durée constante. C'est pourquoi nous avons fabriqué les échantillons suivants :

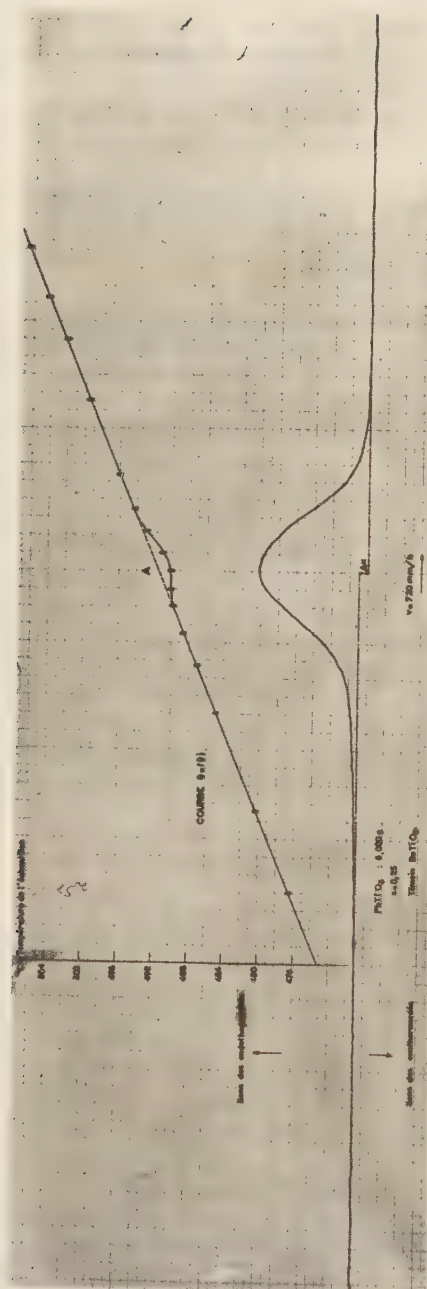


Fig. 34

|       |   |        |          |         |   |       |   |          |
|-------|---|--------|----------|---------|---|-------|---|----------|
| $E_1$ | : | poudre | chauffée | pendant | 1 | heure | à | 1 100°C. |
| $E_2$ | : | "      | "        | "       | " | "     | à | 1 200°C. |
| $E_3$ | : | "      | "        | "       | " | "     | à | 1 300°C. |
| $E_4$ | : | "      | "        | "       | " | "     | à | 1 350°C. |
| $E_5$ | : | "      | "        | "       | " | "     | à | 1 400°C. |
| $E_6$ | : | "      | "        | "       | " | "     | à | 1 450°C. |

L'évaluation du diamètre moyen des grains des diverses poudres est obtenue par statistique sur microphotographies. Pour cela nous avons dû opérer sur des produits très dilués, fortement brassés aux ultrasons afin d'éliminer le plus possible les agglomérats. Diverses solutions ont été utilisées notamment l'eau, l'alcool, l'huile de silicone. Il est intéressant de remarquer que cette méthode statistique est très longue et fastidieuse et qu'elle ne permet pas d'obtenir des résultats très précis. Toutefois, on verra par la suite, que les erreurs que nous avons pu commettre dans l'évaluation de la dimension des grains n'affectent en rien la courbe expérimentale récapitulatrice (courbe figure 33).

L'examen qualitatif des thermogrammes obtenus dont un exemple est donné par la photographie figure 23 (cas de 17,9245 grammes de  $BaTiO_3$ ,  $E_6$ , vitesse de montée en température : 24°C par heure) montre :

a) que, comme il fallait s'y attendre [29], la transition observée est endothermique en montée de température ;

b) qu'aucun décalage du zéro du bloc d'analyse n'est apparent ;

c) que la montée en température est strictement linéaire exceptée la perturbation (A). Celle-ci s'explique par le fait que le changement de structure s'effectue à température constante. Nous avons d'ailleurs pris cette température comme température de transition. (On remarquera qu'elle correspond au maximum du pic thermique).

Les résultats expérimentaux sont groupés au tableau I, figure 24.

Figure 24. Tableau I

| Poudre | Température de cuisson (1 heure) | Diamètre moyen des grains ( $\mu$ ) | Température de transition (°C) | $\Delta H$ en calorie par gramme |
|--------|----------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| $E_1$  | 1 100°C                          | $1,5 \pm 1$                         | néant                          | néant                            |
| $E_2$  | 1 200°C                          | $1,5 \pm 1$                         | néant                          | néant                            |
| $E_3$  | 1 300°C                          | $10 \pm 3$                          | $118 \pm 2$                    | $0,11 \pm 5 \%$                  |
| $E_4$  | 1 350°C                          | $13 \pm 3$                          | $119,5 \pm 1$                  | $0,14 \pm 5 \%$                  |
| $E_5$  | 1 400°C                          | $15 \pm 3$                          | $124 \pm 0,5$                  | $0,15 \pm 5 \%$                  |
| $E_6$  | 1 450°C                          | $20 \pm 3$                          | $124 \pm 0,5$                  | $0,18 \pm 5 \%$                  |

Sur ce tableau on constate :

a) que les poudres de granulométrie faible ( $E_1$ ,  $E_2$ ) ne donnent lieu à aucune thermicité apparente ;

b) que l'endothermicité de la transition tétragonale-cubique augmente avec le diamètre des grains ;

c) que, simultanément, la température de transition augmente jusqu'à la valeur stable de  $124^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .

De plus la comparaison des différents thermogrammes montre que plus l'endothermicité est faible et plus la transition s'étale dans un domaine de température étendu. C'est la raison pour laquelle les températures de transition de  $E_3$  et  $E_4$  sont respectivement données avec une précision de  $2^{\circ}\text{C}$  et  $1^{\circ}\text{C}$ .

## 2/ Analyse thermique sur céramique frittée.

Les pastilles obtenues par la méthode préalablement décrite sont frittées à  $1400^{\circ}\text{C}$  pendant une heure. Après frittage elles se présentent sous la forme de petits cylindres de 10 mm de diamètre et dont la hauteur varie suivant les échantillons de 2 à 6 millimètres.

Afin de permettre un bon contact thermique (donc la connaissance exacte de la température de l'échantillon) entre le thermocouple et les pastilles de céramique quelques unes de celles-ci ont du être percées et un montage identique à celui donné figure 25 a du être réalisé. Pour cela, vu la grande dureté du titanate de baryum fritté, nous avons tout d'abord voulu utiliser des mèches à pastilles de carbure de tungstène. Ces essais furent décevants et n'ont abouti qu'à l'éclatement de la céramique étant donné la pression importante à maintenir sur l'outil pour le faire pénétrer. Nous avons ensuite essayé des fraises diamantées (types fraises de dentiste). Malheureusement cette méthode conduit à un échauffement excessif de la céramique ou

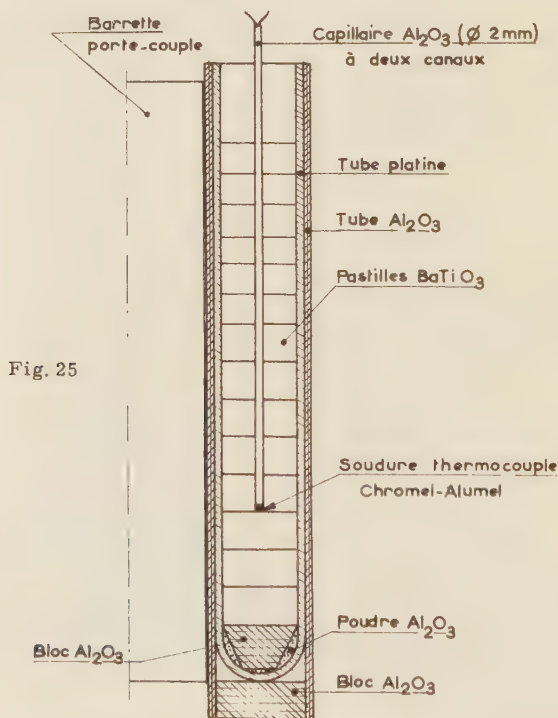


Fig. 25

Coupe du tube laboratoire cas de pastilles de  $\text{BaTiO}_3$

alors à un travail très long. Finalement nous avons pris comme outil un capillaire à deux canaux en alumine frittée du même type que celui portant le thermocouple (figure 25) et taillé en biseau. A condition de renouveler souvent la taille du biseau du capillaire cet outil nous a permis d'effectuer très rapidement des trous ( $\Phi = 2$  mm) propres, sans écailles et sans échauffement de la céramique.

Pour éliminer les contraintes éventuelles non réversibles pouvant subsister dans la céramique nous avons effectué plusieurs mesures jusqu'à obtention d'une valeur permanente stable.

Les résultats obtenus sont groupés au tableau II (figure 26).

Figure 26. Tableau II

| Essai n°       | Température de transition | $\Delta H$ en calorie par gramme |
|----------------|---------------------------|----------------------------------|
| C <sub>1</sub> | 122,5 $\pm$ 0,5           | 0,263 $\pm$ 5 %                  |
| C <sub>2</sub> | 124 $\pm$ 0,5             | 0,243 $\pm$ 5 %                  |
| C <sub>3</sub> | 124 $\pm$ 0,5             | 0,227 $\pm$ 5 %                  |
| C <sub>4</sub> | 124 $\pm$ 0,5             | 0,224 $\pm$ 5 %                  |
| C <sub>5</sub> | 124 $\pm$ 0,5             | 0,224 $\pm$ 5 %                  |

Sur ce tableau on constate que l'enthalpie mesurée  $\Delta H$  diminue avec le numéro des cycles thermiques pour atteindre à partir du quatrième la valeur stable de 0,22 calorie par gramme (figure 27). De plus la température de transition reste constante dès le deuxième essai et égale à 124°C  $\pm$  0,5°C. L'examen des thermogrammes ne montre, ainsi que pour les mesures précédentes, aucun décalage appréciable du zéro du bloc d'analyse thermique.

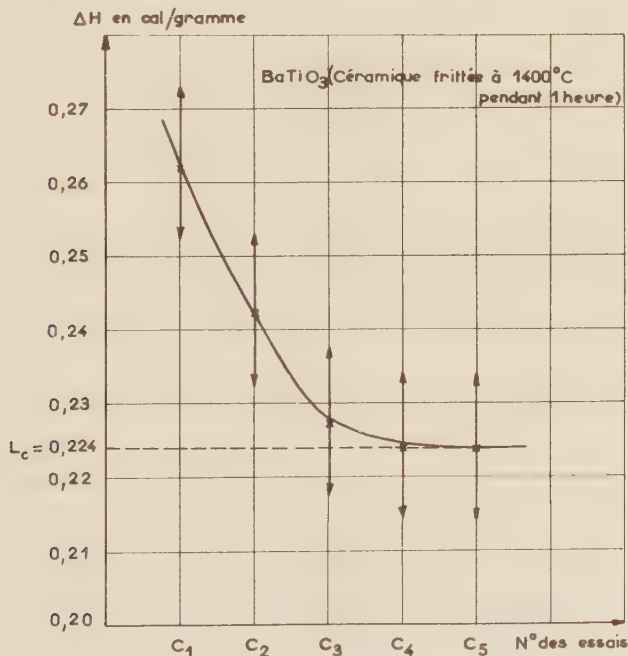


Fig. 27

### 3/ Analyse thermique sur céramiques broyées.

Les céramiques analysées au paragraphe précédent sont broyées puis tamisées. Les échantillons ainsi obtenus présentent une dispersion importante par suite d'un échantillonnage réduit de tamis. Les poudres de granulométrie inférieure à 50 microns sont obtenues en utilisant la vitesse de sédimentation. Pour cela il est nécessaire d'opérer sur des produits très dilués et brassés énergiquement aux ultrasons avant sédimentation. Ce procédé, très long (il nous a fallu 18 jours pour obtenir 11 grammes de poudre de  $\text{BaTiO}_3$  de diamètre moyen de 3 microns) permet toutefois une dispersion relativement faible.

Le broyage pouvant laisser subsister des contraintes dans les matériaux, nous avons, pour chaque granulométrie, effectué un nombre d'essais suffisant pour obtenir la valeur permanente. Pratiquement on verra que cette valeur est atteinte dès le quatrième cycle thermique.

Les résultats expérimentaux sont donnés au tableau III (figure 28).

Figure 28. Tableau III

| Poudre<br>n° | $\Phi$ moyen<br>en $\mu$ | Numéro<br>des<br>essais | Température<br>de transition<br>(°C) | $\Delta H$ en cal/gramme |
|--------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| $E_7$        | $800 \pm 50$             | 1                       | $125,5 \pm 0,5$                      | $0,195 \pm 5 \%$         |
|              |                          | 2                       | $125 \pm 0,5$                        | $0,206 \pm 5 \%$         |
|              |                          | 3                       | $125 \pm 0,5$                        | $0,212 \pm 5 \%$         |
|              |                          | 4                       | $124,5 \pm 0,5$                      | $0,220 \pm 5 \%$         |
|              |                          | 5                       | $124,5 \pm 0,5$                      | $0,220 \pm 5 \%$         |
| $E_8$        | $300 \pm 50$             | 1                       | $124,5 \pm 0,5$                      | $0,189 \pm 5 \%$         |
|              |                          | 2                       | $124 \pm 0,5$                        | $0,195 \pm 5 \%$         |
|              |                          | 3                       | $124 \pm 0,5$                        | $0,195 \pm 5 \%$         |
|              |                          | 4                       | $124 \pm 0,5$                        | $0,195 \pm 5 \%$         |
| $E_9$        | $180 \pm 50$             | 1                       | $124 \pm 0,5$                        | $0,194 \pm 5 \%$         |
|              |                          | 2                       | $124 \pm 0,5$                        | $0,194 \pm 5 \%$         |
|              |                          | 3                       | $124 \pm 0,5$                        | $0,194 \pm 5 \%$         |
| $E_{10}$     | $12 \pm 3$               | 1                       | $123,5 \pm 2$                        | $0,132 \pm 5 \%$         |
|              |                          | 2                       | $123,5 \pm 2$                        | $0,137 \pm 5 \%$         |
|              |                          | 3                       | $124 \pm 2$                          | $0,137 \pm 5 \%$         |
| $E_{11}$     | $3 \pm 1$                | 1                       | $123 \pm 3$                          | $0,053 \pm 0,01$         |
|              |                          | 2                       | $123 \pm 3$                          | $0,053 \pm 0,01$         |
|              |                          | 3                       | $123 \pm 3$                          | $0,053 \pm 0,01$         |

Sur ce tableau on constate, comme précédemment (§ 1), que l'enthalpie mesurée décroît quand la dimension des grains diminue. De plus la comparaison des thermogrammes montre un étalement important de la transition dans l'échelle des températures ce qui explique l'imprécision des mesures de température de transition des poudres  $E_{10}$  et  $E_{11}$ . En outre, on s'aperçoit que lorsqu'il existe une variation d'enthalpie fonction du numéro des essais, cette variation correspond à une augmentation de l'endothermicité contrairement aux cas des échantillons céramiques.

#### - Etudes aux rayons X.

Une étude aux rayons X, menée parallèlement à l'étude thermodynamique précédente, a permis de mesurer les paramètres de la maille tétragonale d'un échantillon céramique de  $BaTiO_3$  et de suivre leur évolution de part et d'autre du point de transition (température de Curie) correspondant à la transformation tétragonale  $\rightarrow$  cubique. Des études analogues ont été faites sur les différentes poudres  $E_i$ .

A cet effet nous avons utilisé un diffractomètre équipé d'un tube à anticathode de cuivre et d'un monochromateur à cristal courbe permettant la suppression de la composante  $K\alpha_2$  très gênante dans l'étude d'un quintuplet aux grands angles de Bragg. Les échantillons, poudres et céramiques, sont placés sur un porte-objet occupant la partie centrale d'un four à température régulée construit spécialement, figure 29. La mesure de la température est faite par thermocouple au voisinage de la surface (1 mm) du porte-objet et permet pour les températures utiles ( $15^\circ C - 130^\circ C$ ) une précision de  $1^\circ C$ .

La mesure précise des paramètres est effectuée aux grands angles de Bragg (entre  $77^\circ$  et  $81^\circ$ ). Dans ce domaine angulaire, le quintuplet ( $105 - 314 - 413 - \overset{501}{431} - 510$ ) correspondant au réseau tétragonal se transforme en une raie unique 510 dans le réseau cubique. Figure 30 (cas d'un échantillon céramique).

##### a) Cas des échantillons céramiques $BaTiO_3$ .

Le paramètre  $a$  et la valeur du volume  $V_c$  de la maille cubique sont obtenus à partir de la position de la raie 510. Pour la maille tétragonale le paramètre  $a_t$  est calculé également à partir de la raie 510 que l'on suppose alors non déplacée par la raie  $\overset{501}{431}$  faible et non résolue. Pour réduire l'erreur que l'on peut commettre sur la variation de volume le paramètre  $c_t$  n'est pas calculé directement mais par l'intermédiaire de la différence  $c_t - a_t$  obtenue à partir du décalage angulaire existant entre la position des raies 105 et 510.

La figure 31 représente les variations de  $\frac{c}{a}$  en fonction de la température.

Les résultats suivants sont obtenus :

$$a_c (123^\circ C) = 4,0084$$

$$a_t (119^\circ C) = 4,00265$$

$$\Delta a (119^\circ C \rightarrow 123^\circ C) = a_c - a_t = 0,00575$$

$$c - a_t = 0,0196$$

# FOUR POUR DIFFRACTOMÈTRE A RAYONS X

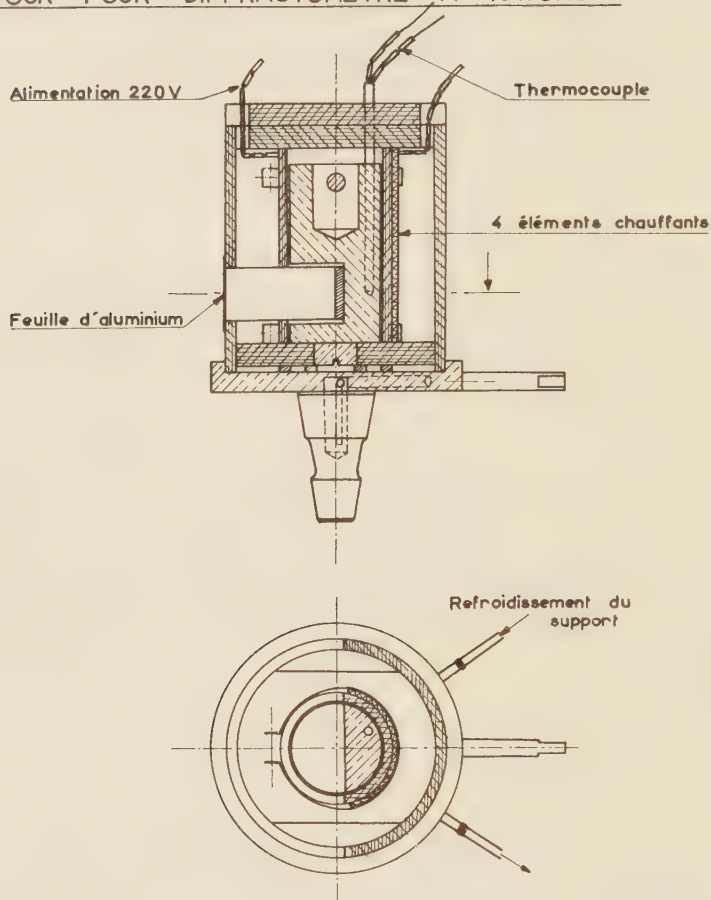


Fig. 29

De ces valeurs on peut déduire la variation de volume entre 119°C et 123°C .

$$\Delta V = V_t - V_c = a_t^2 c - a_c^3$$

or :

$$a_c = a_t + \Delta a$$

d'où :

$$\Delta V = a_t^2 c - (a_t + \Delta a)^3$$

soit, en négligeant les termes en  $\Delta a^2$  et  $\Delta a^3$  :

$$\Delta V \cong a_t^2 c - (a_t^3 + 3 a_t^2 \Delta a)$$

$$\Delta V \cong a_t^2 \left[ a_t \left( \frac{c}{a_t} - 1 \right) - 3 \Delta a \right]$$

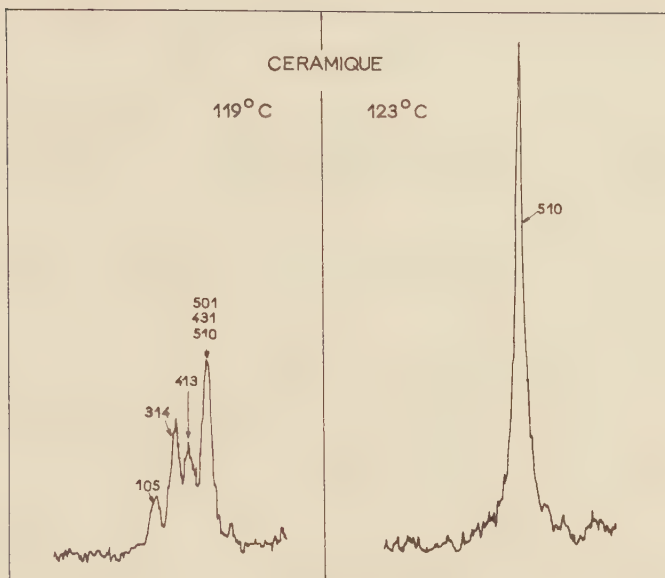


Fig. 30

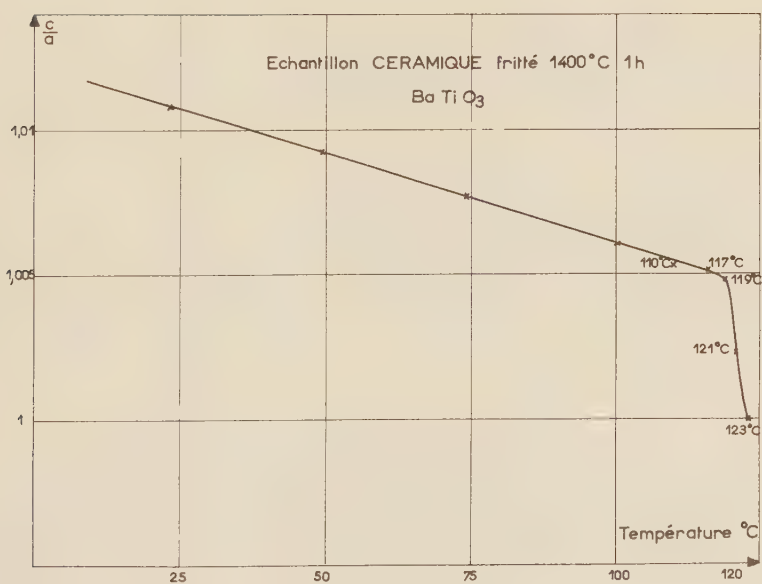


Fig. 31

En remplaçant  $a_t$ ,  $c - a_t$  et  $\Delta a$  par leur valeur on a :

$$\Delta V = 16 (0,00235) = 0,0376 \text{ \AA}^3$$

Ainsi, la maille du titanate de baryum sous forme céramique se contracte de  $0,0376 \text{ \AA}^3$  lorsque la température s'élève de  $119^\circ\text{C}$  à  $123^\circ\text{C}$  en franchissant le point de Curie, dans le sens tétragonal  $\rightarrow$  cubique il y a donc diminution de volume.

Ce résultat est intermédiaire entre celui de Kay et Vousden [30] pour lesquels  $\Delta V = 0,02 \text{ \AA}^3$  et celui de Shiranee et Takéda [31] pour lesquels  $\Delta V = 0,070 \text{ \AA}^3$ . Par contre il se rapproche beaucoup de celui donné par Jonker [32] soit  $\Delta V = 0,048 \text{ \AA}^3$ .

#### b) Cas des échantillons en poudre.

La figure 32 permet de suivre, par le profil de la raie 510, l'évolution de la structure, en fonction de la température, de plusieurs échantillons de poudre de  $\text{BaTiO}_3$  de différentes granulométries.

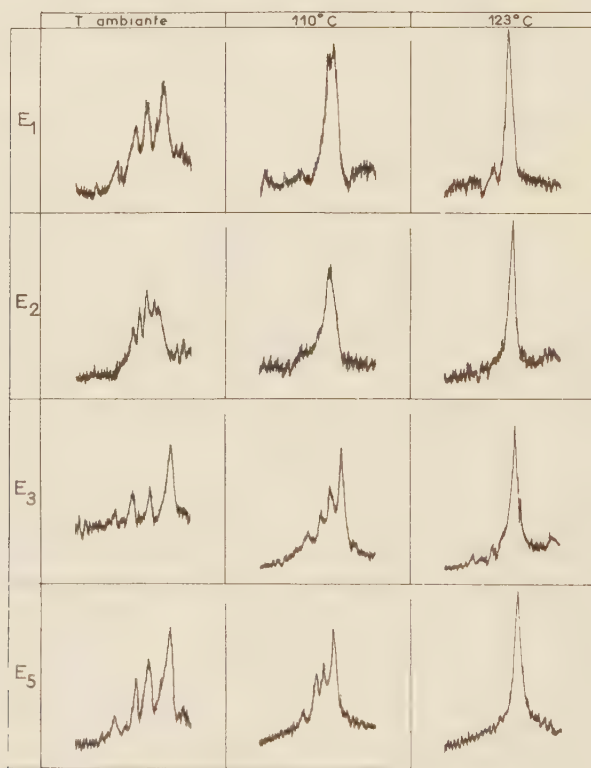


Fig. 32

Il apparaît nettement que pour les poudres de faible granulométrie (poudres  $E_1$ ,  $E_2$ ) le passage de la phase tétragonale à la phase cubique s'effectue

dans un très large domaine de température. En particulier, dès la température ambiante, ces échantillons peuvent déjà être considérés comme pseudo-cubiques.

Lorsque le diamètre des grains augmente (poudres  $E_3$ ,  $E_5$ ) le comportement de ces poudres se rapproche de celui des échantillons céramiques (figure 30) le domaine de transition devenant de plus en plus étroit.

## CONCLUSIONS EXPERIMENTALES.

Les études précédentes permettent de donner les résultats suivants concernant le titanate de baryum.

### 1/ Cas des échantillons céramiques.

a) L'endothermicité de la transition ferro-paraélectrique en montée de température est de  $\Delta H = 0,22 \pm 0,01$  calorie par gramme. Ce résultat est conforme à ceux trouvés par d'autres auteurs [33, 34]. Après cinq cycles thermiques la température de la transition demeure stable ( $124^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ ). Cette valeur s'inclue dans l'éventail des valeurs données par différents auteurs [33 à 39].

b) La variation de volume de la maille élémentaire lors du passage tétragonale  $\rightarrow$  cubique est une diminution de  $0,037 \text{ \AA}^3$ , résultats de l'ordre de grandeur de celui de Jonker [32]. La transition s'effectue dans un intervalle de température très réduit ( $124^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ ).

### 2/ Cas des échantillons en poudre.

a) Comme le montre la courbe récapitulative figure 33 l'endothermicité en montée de température diminue quand le diamètre des grains diminue. Simultanément la transition s'étale dans un domaine de température de plus en plus important. Cette constatation jamais signalée sur  $\text{BaTiO}_3$  sera analysée au chapitre V [40, 41].

b) Enfin, quelque soit l'échantillon étudié, l'examen des thermogrammes ne montre aucun décalage appréciable du zéro de l'ensemble d'analyse thermique. Etant en montée linéaire de température ce résultat expérimental montre que la chaleur spécifique  $C_p$  de  $\text{BaTiO}_3$  retrouve après la transition sa valeur initiale. Le titanate de baryum tétragonal possède donc la même chaleur spécifique que le  $\text{BaTiO}_3$  cubique au voisinage de la température de transition. Ce résultat est en accord avec ceux de Blattner, Merz, Känzig [33], Coughlin, Orr [26].

## B - TITANATE DE PLOMB -

La thermicité de la transition ferro-paraélectrique de  $\text{PbTiO}_3$  étant mal connue il nous a fallu effectuer des expériences préliminaires. Celles-ci ont montré que la transition est endothermique en montée de température et que cette endothermicité est relativement importante. C'est la raison pour laquelle les mesures qui suivent sont faites en utilisant une faible sensibilité de l'ensemble d'analyse thermique ( $S = 0,25$  soit 250 microvolts pour 250 millimètres d'élongation). Le titanate de baryum a été choisi comme corps

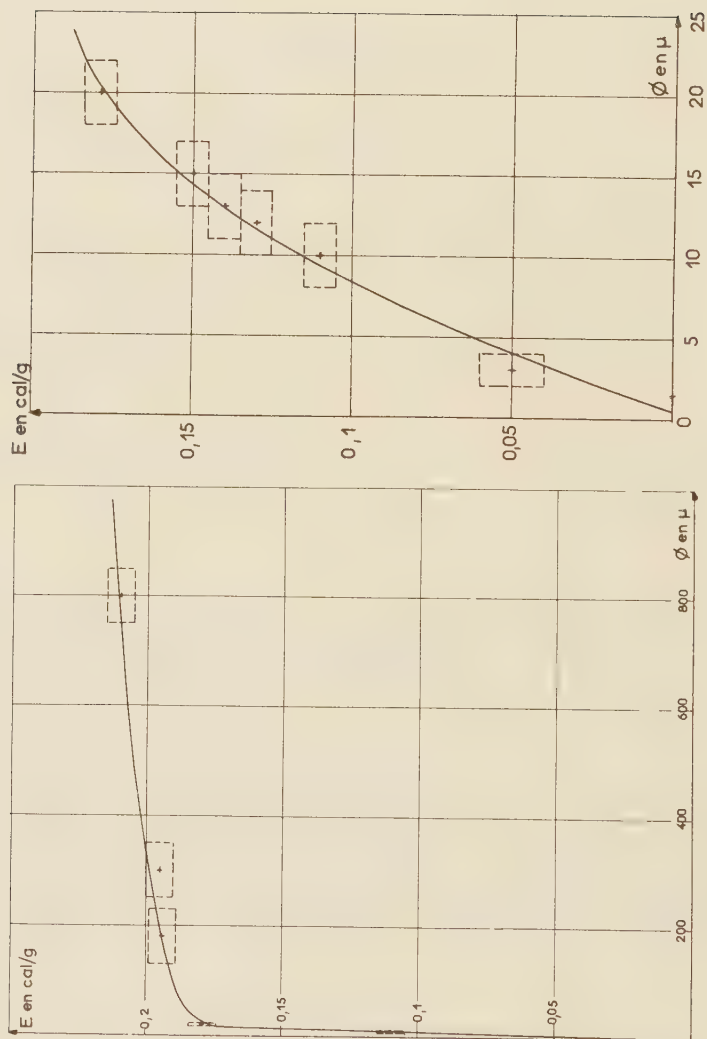


Fig. 33

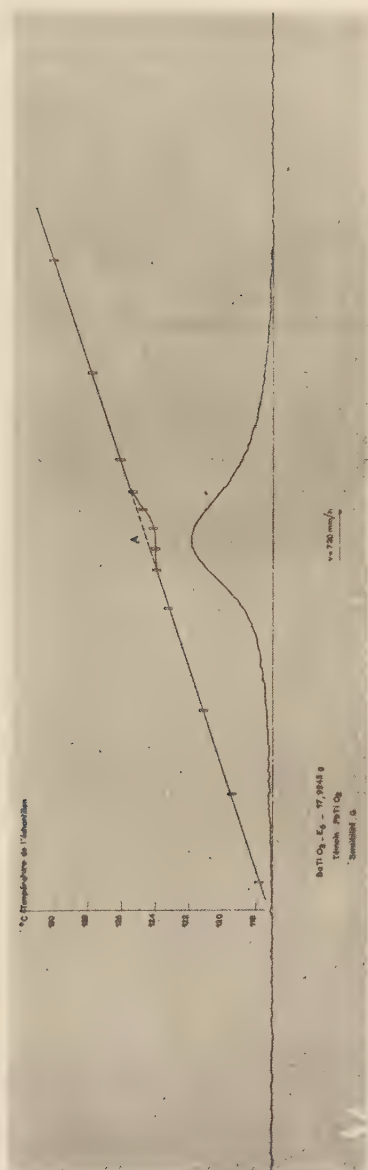


Fig. 23

témoin car il ne présente pas dans la plage utile de température (300°C - 550°C) d'anomalies énergétiques apparentes.

Différents essais ont été effectués concernant l'enthalpie  $\Delta H$  de la transition, la température de transition  $T_c$  et l'hystérésis thermique  $\Delta T_c$ .

La température  $T_c$  de transition est définie comme dans le cas du titanate de baryum par le maximum du pic thermique (ou encore, ce qui est équivalent, par la perturbation A présente sur la droite  $\dot{\vartheta} = f(t)$ ).

Un exemple des thermogrammes obtenus est donné par la photographie figure 34 (cas de 6,000 grammes de  $\text{PbTiO}_3$  en poudre, sensibilité 0,25, vitesse d'enregistrement 720 millimètres par heure, montée linéaire de température de 56°C par heure).

Les résultats obtenus sont les suivants :

a) en montée de température (passage ferro-paraélectrique).

- La mesure de l'enthalpie  $\Delta H$  de la transition s'est avérée reproductible dès la deuxième montée en température. On trouve, comme valeur définitive :

$$\Delta H_m = 1,59 \pm 0,08 \text{ calories par gramme}$$

soit encore :

$$\Delta H_m = 492 \pm 25 \text{ calories par mole.}$$

- La température de la transition mesurée, comme précédemment, par thermocouple est de :

$$T_{cm} = 490^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C.}$$

b) en descente de température (passage para  $\rightarrow$  ferroélectrique).

- La transition est alors exothermique et on trouve :

$$\Delta H_d = 2,08 \pm 0,1 \text{ calories par gramme}$$

soit :

$$\Delta H_d = 644 \pm 33 \text{ calories par mole.}$$

- La température de la transition est plus faible qu'en montée de température. On a  $T_{cd} = 477^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  soit un hystérésis thermique :

$$\Delta T_c = T_{cm} - T_{cd} = 13^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C.}$$

c) L'examen des thermogrammes (figure 34) fait apparaître, contrairement aux études portant sur le titanate de baryum, un décalage brutal du zéro de l'appareillage lors du passage de l'échantillon au point de transition. Ce décalage  $\Delta x$  montre que la chaleur spécifique  $C_p$  de  $\text{PbTiO}_3$  est, au voisinage de la température de Curie  $T_c$ , supérieure dans la phase tétragonale à celle de la phase cubique. Ce décalage  $\Delta x$  permet d'ailleurs de calculer la variation de cette chaleur spécifique.

Soient  $c_1$  la chaleur spécifique de  $\text{PbTiO}_3$  dans la phase tétragonale,  $c_2$  la chaleur spécifique de la phase cubique et  $\dot{\vartheta}$  la vitesse de montée en température. Dans ce cas, si l'on suppose  $c_1$  et  $c_2$  constantes au voisinage

immédiat de la transition, la quantité de chaleur qui apparaît, par unité de temps, dans la cellule laboratoire s'écrit :

$$Q_1 = m. c_1. \vartheta' \quad \text{dans la phase tétragonale}$$

et :

$$Q_2 = m. c_2. \vartheta' \quad \text{dans la phase cubique.}$$

L'examen des thermogrammes montre que  $Q_2 < Q_1$  puisque le décalage s'effectue, en montée de température, dans le sens des exothermicités. Or  $\Delta x$  est proportionnel à  $\Delta Q = Q_1 - Q_2$ .

On a donc :

$$\Delta x = K (Q_1 - Q_2) = K. m. (c_1 - c_2). \vartheta' = K. m. \Delta c. \vartheta'$$

La constante K est donnée par l'étalonnage en déviation (figure 6).

La variation  $\Delta c$  s'écrit ainsi en fonction de  $\Delta x$  :

$$\Delta c = c_1 - c_2 = \frac{\Delta x}{K. m. \vartheta'}$$

Plusieurs essais ont été effectués concernant des vitesses  $\vartheta'$  différentes. Tous donnent comme résultats :

$$\Delta c = c_1 - c_2 = + 5.10^{-2} \pm 0,5.10^{-2} \quad \text{Cal. gr}^{-1}. \text{deg}^{-1}.$$

d) Les résultats a et b montrent que l'enthalpie mesurée est supérieure en descente de température à celle obtenue en montée de température même pour des vitesses de montée et de descente identiques. Il est possible de montrer que cette différence réside dans la présence simultanée d'un hystérésis thermique  $\Delta T_c$  et d'une variation brutale de chaleur spécifique.

En effet établissons le bilan énergétique de l'échantillon au cours d'un cycle thermique fermé :  $T_{cd} \longrightarrow T_{cm} \longrightarrow T_{cd}$ .

Au cours de la montée en température de  $T_{cd}$  à  $T_{cm}$  l'échantillon reçoit l'énergie :

$$E_1 = m. c_1 (T_{cm} - T_{cd}) + \Delta H_m$$

au cours de la descente en température de  $T_{cm}$  à  $T_{cd}$  il reçoit l'énergie :

$$E_2 = - m. c_2 (T_{cm} - T_{cd}) - \Delta H_d$$

Pour le cycle thermique fermé on a :  $E_1 + E_2 = 0$  soit :

$$m. c_1 (T_{cm} - T_{cd}) + \Delta H_m - m. c_2 (T_{cm} - T_{cd}) - \Delta H_d = 0$$

$$m (c_1 - c_2) (T_{cm} - T_{cd}) = \Delta H_d - \Delta H_m$$

ou encore :

$$m. \Delta c. \Delta T_c = \Delta H_d - \Delta H_m.$$

On doit donc avoir, pour un gramme de  $\text{PbTiO}_3$  :

$$\Delta c \cdot \Delta T_c = \Delta H_d - \Delta H_m$$

Les résultats numériques vérifient très bien, aux erreurs de mesures près, cette relation puisque l'on a :

$$\Delta c \cdot \Delta T_c = 0,65 \pm 0,15 \quad \text{cal. gr}^{-1}.$$

et :

$$\Delta H_d - \Delta H_m = 0,49 \pm 0,18 \quad \text{cal. gr}^{-1}.$$

## CONCLUSIONS.

Comme on l'a vu au chapitre I les connaissances actuelles sur la transition tétragonale-cubique de  $\text{PbTiO}_3$  sont très réduites. Elles ne proviennent que d'études électriques et par conséquent ne concernent pas l'étude enthalpique de cette transition. Toutefois Shirane et Sawaguchi [42] ont déterminé expérimentalement, par calorimétrie dans un appareil du type Nagasaki-Takagi [43], la courbe  $C_p = f(\theta)$ . (figure 35).

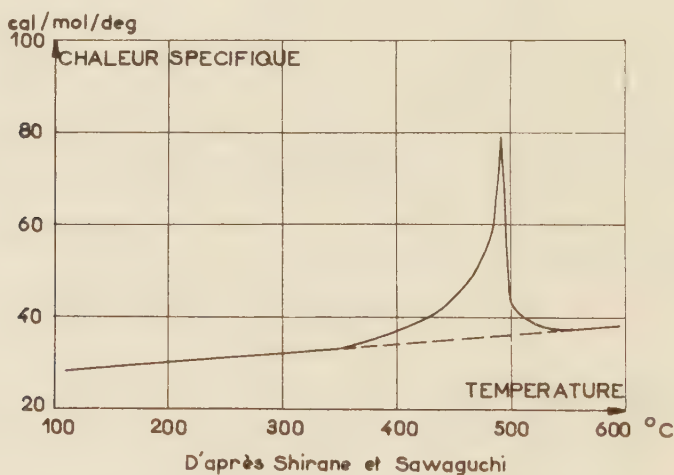


Fig. 35

En supposant que la courbe  $C_p = f(\theta)$ , en l'absence de transition, est celle indiquée en pointillé, ces auteurs déterminent par intégration la valeur de l'enthalpie correspondant au passage tétragonal-cubique et trouvent  $\Delta H = 1150$  calories par mole pour le domaine de température  $340^\circ\text{C} - 540^\circ\text{C}$ . Nos mesures sont en désaccord avec ce résultat puisqu'elles montrent que la transition ne s'étale en fait que sur une plage réduite de température (au maximum de  $478^\circ\text{C}$  à  $502^\circ\text{C}$ ) et correspond à une enthalpie  $\Delta H$  beaucoup plus faible :  $\Delta H = 492 \pm 25$  calories par mole. (En effet le paragraphe c précédent

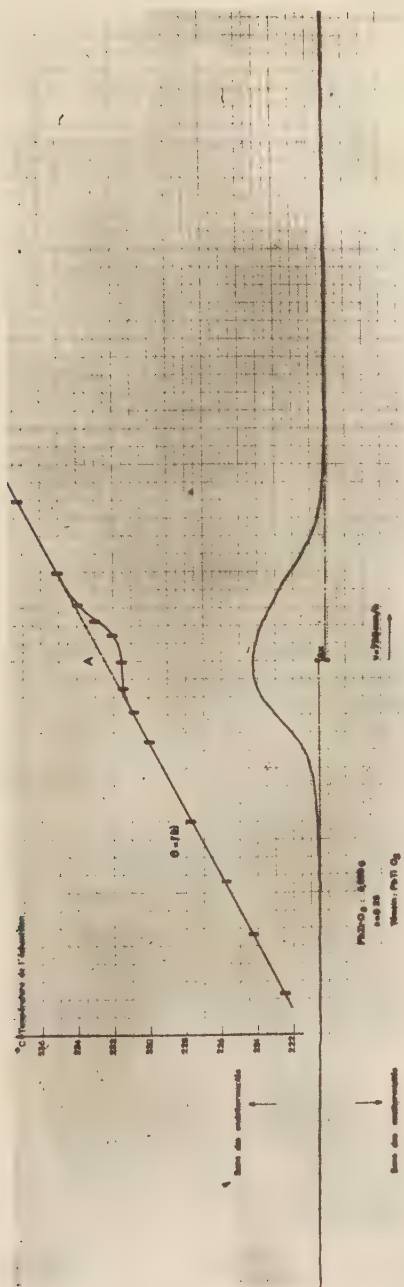


Fig. 36

montre que seule la valeur  $\Delta H_m$  est valable). De plus, si l'on considère la plage de température précédente nos résultats conduisent à :

$$C_p (478^\circ\text{C}) - C_p (502^\circ\text{C}) = 0,05 \pm 0,005 \quad \text{cal. gr}^{-1} \text{ deg}^{-1}.$$

### C - ZIRCONATE DE PLOMB -

Ce composé antiferroélectrique étant très mal connu au point de vue thermique son étude a nécessité quelques expériences préliminaires permettant notamment :

1/ d'ajuster la sensibilité de l'ensemble d'analyse thermique à la thermicité de la transition étudiée ;

2/ de connaître l'ordre de grandeur de la chaleur spécifique dans le domaine utile de température ( $100^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$ ).

Ces études ont montré que la thermicité de la transition est suffisamment importante pour n'utiliser qu'une sensibilité faible ( $S = 0,25$  soit comme dans le cas  $\text{PbTiO}_3$ , 250 microvolts pour 250 millimètres d'élongation). De plus nous nous sommes aperçus que même pour des montées en température importantes le zéro de l'ensemble calorimétrique restait parfaitement stable en utilisant comme échantillon témoin du titanate de plomb (les poids de  $\text{PbTiO}_3$  et de  $\text{PbZrO}_3$  étant identiques) qui ne présente, comme on a pu le constater dans les expériences précédentes, aucune anomalie énergétique dans le domaine utile de température.

L'analyse thermique différentielle de ce composé conduit à des thermogrammes dont l'aspect est identique à celui donné par le titanate de plomb (photographie figure 36 : cas de 6,000 grammes de  $\text{PbZrO}_3$ , sensibilité 0,25, vitesse d'enregistrement 720 millimètres par heure, montée linéaire de température de  $38^\circ\text{C}$  par heure).

Les résultats que procurent les différents thermogrammes réalisés sont les suivants :

- lors du passage antiferroélectrique (orthorhombique)- paraélectrique (cubique) c'est-à-dire en montée de température on obtient une endothermicité de :

$$\Delta H = 555 \pm 30 \quad \text{calories par mole.}$$

- la température de la transition  $T_{cm}$  (définie comme précédemment) s'est avérée être constamment égale à  $233, 5^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  alors qu'en descente de température on a  $T_{cd} = 231^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ . La transition étudiée présente donc un hystérésis thermique :

$$\Delta T_{c.} = T_{cm} - T_{cd} = 2,5^\circ\text{C}.$$

La variation de chaleur spécifique correspondant au décalage  $\Delta x$  présent sur les thermogrammes (Cf. chapitre IV § B) est de :

$$\Delta c_p = c_1 - c_2 = + 1,3 \cdot 10^{-2} \pm 0,13 \cdot 10^{-2} \quad \text{cal/gr.deg.}$$

$c_1$  étant la chaleur spécifique avant la transition et  $c_2$  celle après la transition.

## CONCLUSIONS.

La température mesurée  $T_{cm} = 231^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  de la transition antiferro-électrique  $\longrightarrow$  paraélectrique correspond très bien aux résultats obtenus par d'autres expérimentateurs [44, 45] par des techniques différentes et notamment par voie électrique et diffraction X.

De même nos résultats sont en parfait accord avec les différentes mesures de la valeur de l'hystérésis thermique de cette transition. Par contre en ce qui concerne l'enthalpie  $\Delta H$  du passage orthorhombique-cubique nos résultats sont légèrement supérieurs à celui de Shirane et Takeda [45] qui donnent  $\Delta H = 440$  calories par mole.

## CHAPITRE V

### INTERPRÉTATIONS THÉORIQUES

Donner d'un phénomène physique une interprétation théorique nécessite la connaissance d'une masse importante de résultats expérimentaux. Parmi les corps ferroélectriques de structure cristalline simple (type pérowskite) le titanate de baryum est de beaucoup le corps pour lequel on possède le plus de renseignements. C'est la raison pour laquelle, dans tous les essais d'interprétation théorique, il est le composé "type".

On a vu au chapitre I que les études des corps ferroélectriques se sont surtout développées dans les voies électriques et diffraction X, les études thermiques quantitatives restant imprécises. Leurs auteurs se sont donc attachés à expliquer le mécanisme des transformations que leurs expériences mettaient en évidence et en conséquence aucune tentative sérieuse d'analyse théorique énergétique n'a été réalisée jusqu'à nos jours.

Les études thermiques précédentes, s'ajoutant aux nombreux résultats provenant de techniques expérimentales différentes vont nous permettre d'effectuer une tentative d'interprétation du bilan énergétique d'une transition ferroélectrique-paraélectrique des corps du type pérowskite.

Pour cela, en accord avec la majorité des auteurs, nous diviserons l'énergie globale de la transition en une somme algébrique de différentes énergies éventuellement présentes et indépendantes les unes des autres. Nous définirons ces énergies et tenterons de les calculer théoriquement en ne considérant que le seul cas de  $\text{BaTiO}_3$  pour les raisons précédentes.

Au passage au point de transition ferroélectrique-paraélectrique diverses énergies peuvent intervenir :

- 1/ l'énergie correspondant à la chaleur latente de transformation (notée  $\Delta H_1$ ) ;
- 2/ l'énergie des dipôles dans le champ interne (notée  $\Delta H_2$ ) ;
- 3/ l'énergie du champ dépolarisant (notée  $\Delta H_3$ ) ;
- 4/ l'énergie élastique (notée  $\Delta H_4$ ) ;
- 5/ l'énergie des murs de domaines (notée  $\Delta H_5$ ).

Convention de signe.

Pour définir clairement les signes adoptés par la suite nous affecterons d'un signe + les énergies absorbées par l'échantillon et inversement d'un signe - les énergies dégagées. De plus, pour éviter toute ambiguïté sur le sens de la transition étudiée, nous noterons  $\Delta H(f \longrightarrow p)$  la variation d'énergie correspondant au passage de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique et inversement  $\Delta H(p \longrightarrow f)$  le passage paraélectrique  $\longrightarrow$  ferroélectrique.

1/ Energie correspondant à la chaleur latente de changement de phase.

Les études au rayons X (chapitre IV, § IIA) ont montré que lors du passage de la phase tétragonale à la phase cubique le titanate de baryum pur subit une diminution discontinue du volume de la maille élémentaire. A cette variation de volume  $\Delta V$  correspond une énergie  $\Delta H_1$  qui peut être calculée par la formule de Clapeyron relative aux transformations du premier ordre.

$$\Delta H_1(f \longrightarrow p) = T_c \frac{dp}{dT_c} (V_p - V_f) \quad (\text{relation 1})$$

où :

$T_c$  représente la température absolue ( $^{\circ}\text{K}$ ) de la transition considérée,

$\frac{dp}{dT_c}$  l'inverse de la variation de la température de cette transition en fonction de la pression,

$V_p$  le volume de l'état final (soit l'état paraélectrique),

$V_f$  le volume de l'état initial (soit l'état ferroélectrique).

Dans ces conditions la relation 1 donne avec nos conventions précédentes le signe de la variation  $\Delta H_1(f \longrightarrow p)$ .

Calcul de  $\Delta H_1(f \longrightarrow p)$ .

Les données relatives à  $\text{BaTiO}_3$  pur sont :

$$T_c = 397^{\circ}\text{K} \pm 1^{\circ}\text{K}. \quad (\text{chapitre IV } \S \text{ II A}) ;$$

$$\frac{dp}{dT_c} = - \frac{10^9}{5,74} \text{ dynes. cm}^{-2}. \text{ deg}^{-1}. \# 172 \cdot 10^5 \text{ pascals deg}^{-1}. \quad [32, 46] ;$$

$$\Delta V = V_p - V_f = V_c - V_t = - 0,037 \text{ \AA}^3 = - 0,037 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3. \text{ par cellule élémentaire. (chapitre IV } \S \text{ II A).}$$

En prenant pour constante d'Avogadro  $A = 6,02 \cdot 10^{23}$  par mole la variation de volume pour une mole est donnée par :

$$\Delta V = - 0,022 \text{ cm}^3. \text{ mole}^{-1}.$$

Ces données conduisent à :

$$\Delta H_1(f \longrightarrow p) \# + 150 \text{ joules. mole}^{-1} \text{ soit encore :}$$

$$\Delta H_1(f \longrightarrow p) \# + 0,15 \text{ calorie par gramme.}$$

Cette valeur  $\Delta H_1$  n'est que très peu modifiée si l'on tient compte d'autres données provenant de différents auteurs et notamment :

$$393 < T_c < 400^\circ\text{K}. \quad [47 \text{ à } 51]$$

et :

$$\Delta V \# 0,029 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} [32]$$

En effet ces différentes valeurs conduisent à l'inéquation suivante :

$$+ 0,15 < \Delta H_1(f \longrightarrow p) < + 0,19 \quad \text{cal. gramme}^{-1}.$$

On remarquera que le signe de cette enthalpie est positif et correspond donc à une absorption d'énergie par l'échantillon au cours du passage ferro-électrique  $\longrightarrow$  paraélectrique (montée de température).

## 2/ Energie des dipôles dans le champ interne.

En dessous de son point de transition quadratique-cubique ( $124^\circ\text{C}$ ) le titanate de baryum pur possède une polarisation spontanée  $P_s$ . Celle-ci disparaît brutalement au passage à la température de Curie en empruntant au milieu extérieur une énergie  $\Delta H_2(f \longrightarrow p)$ .

En effet, dans l'état quadratique ferroélectrique les dipôles sont couplés par action réciproque et orientés dans le même sens à l'intérieur d'un domaine. Chaque dipôle est donc soumis de la part des dipôles avoisinant à un champ interne :

$$E = \frac{\beta}{\epsilon_0} P_s.$$

où :

$\beta$  est le facteur de champ dépendant de la géométrie de la structure,

$\epsilon_0$  la permittivité du vide,

$P_s$  la polarisation spontanée.

Ainsi l'état ferroélectrique possède de ce fait une énergie électrostatique par unité de volume donnée par la relation :

$$W_{el} = - \frac{1}{2} \frac{\beta}{\epsilon_0} P_s^2.$$

Dans l'état paraélectrique cubique, la polarisation spontanée  $P_s$  ayant disparu par suite de l'agitation thermique, les dipôles, s'ils existent, ont une orientation statistique telle que le moment résultant macroscopique est nul. Dans ce cas l'état paraélectrique possède alors une énergie électrostatique nulle.

Le bilan énergétique électrostatique du passage de l'échantillon de l'état quadratique à l'état cubique s'établit donc de la manière suivante :

$$W_{el} + \Delta H_2(f \longrightarrow p) = 0$$

Ce bilan fait donc intervenir une absorption brutale d'énergie par l'échantillon :

$$\Delta H_2(f \longrightarrow p) = + \frac{1}{2} \frac{\beta}{\epsilon_0} P_s^2 \quad (\text{relation 2})$$

Cette énergie, qui représente au signe près l'énergie des dipôles dans le champ interne, est quelque fois appelée énergie de dépolarisation. Elle correspond en effet à l'énergie qu'il faut fournir au matériau pour détruire la polarisation spontanée.

Calcul de  $\Delta H_2(f \rightarrow p)$ .

Valeur de  $P_s$ .

Les mesures relatives à la valeur de la polarisation spontanée  $P_s$  ont été faites par de nombreux expérimentateurs en appliquant au matériau un champ électrique de manière à obtenir un cycle d'hystérésis. Les caractéristiques de ce cycle permettent de déduire une valeur de  $P_s$ , nous l'appellerons  $P_{sm}$ .

L'application d'un champ électrique sur un matériau ferroélectrique tend à aligner les dipôles dans la direction du champ. Il va donc de soi que la valeur mesurée  $P_{sm}$  sera différente suivant que l'on aligne tous les dipôles ou seulement une partie d'entre eux. Deux cas peuvent donc se présenter :

- 1/ les études sont faites sur un monocristal monodomaine ;
- 2/ les études portent sur des matériaux céramiques.
- 1/ Cas d'un monocristal monodomaine.

Supposons que l'on puisse disposer d'un monocristal monodomaine non contraint. Dans un tel cristal tous les dipôles sont orientés dans la même direction  $\Delta$ . Il est alors possible d'appliquer à l'échantillon un champ électrique extérieur  $E$  de direction  $\Delta$ . Dans ce cas la valeur mesurée  $P_{sm}$  est le reflet exact de la polarisation spontanée  $P_s$ .

On aura donc  $P_{sm} = P_s$ .

Malheureusement ce cas idéal est purement théorique. En effet on verra par la suite qu'il semble peu probable qu'un monocristal monodomaine puisse exister spontanément. Toutefois on peut se rapprocher de ce cas car il est possible de rendre monodomaine un monocristal polydomaine en lui appliquant un champ électrique important. Il est à remarquer cependant que l'on n'est pas certain alors que le monocristal ne soit pas contraint. Par cette méthode Merz [52] a obtenu la valeur :

$$P_{sm} = 26.10^{-2} \text{ C/m}^2.$$

- 2/ Cas d'un matériau céramique.

Une céramique est constituée d'un assemblage d'un très grand nombre de cristaux polydomaines orientés au hasard.

Considérons un domaine d'un des cristaux. A l'intérieur de ce domaine la polarisation spontanée  $P_s$  peut prendre, sous l'influence d'un champ électrique extérieur  $E$ , plusieurs directions. Dans la structure tétragonale (ferro-électrique) ces directions privilégiées sont au nombre de six [53]. Le champ électrique va donc avoir tendance à faire basculer la polarisation  $P_s$  dans la direction privilégiée la plus proche de celle du champ  $E$ . En supposant que toutes les polarisations peuvent prendre leur position préférentielle (cas idéal) L. Eyraud [53] a montré que l'on pouvait écrire :

$$P'_{sm} = P_s \cos. \vartheta_m \quad (\text{relation 3})$$

Dans cette relation  $\vartheta_m$  est la valeur moyenne de l'angle des polarisations spontanées de chaque domaine et de la direction du champ appliqué,  $P_{sm}'$  serait la valeur mesurée compte tenu de l'hypothèse précédente. Pour la structure tétragonale L. Eyraud donne :

$$\cos. \vartheta_m = 0,83.$$

La relation 3 ne tient pas compte des contraintes mécaniques anisotropes d'électrostriction qui prennent naissance lors de l'augmentation progressive du champ électrique appliqué, aussi la valeur de  $P_s$  que l'on peut obtenir n'est-elle qu'une estimation par défaut de la véritable polarisation spontanée.

Par contre W. Mason [54] a montré, à l'aide de résultats expérimentaux, que, par suite des contraintes mécaniques et des directions aléatoires des différentes polarisations à l'intérieur des céramiques, tout se passait comme si seulement un faible pourcentage  $\tau$  des dipôles pouvait s'orienter rigoureusement dans la direction du champ. W. Mason donne pour  $\tau$  :

$$28 \% < \tau < 33 \%$$

Ce résultat conduirait donc à prendre la relation 4 :

$$P_{sm}'' = P_s \cdot \tau \quad (\text{relation 4})$$

Dans ce cas  $P_{sm}''$  représente la valeur de la mesure de  $P_s$  effectuée sur des matériaux céramiques car le coefficient  $\tau$  tient compte des contraintes mécaniques et des directions aléatoires des différentes polarisations spontanées.

Ainsi les relations 3 et 4 permettent d'obtenir le rôle quantitatif des contraintes mécaniques. Ce rôle s'avère très important puisque l'on a :

$$P_{sm}' - P_{sm}'' = P_s (\cos. \vartheta_m - \tau) = P_s \cdot 0,5.$$

Les différentes mesures expérimentales de  $P_{sm}''$  conduisent à des valeurs assez concordantes bien que ces mesures soient faites sur des échantillons céramiques différents (épaisseur, température de frittage etc.). On a en effet :

$$P_{sm}'' = 14 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2 \quad [53]$$

$$P_{sm}'' = 8,5 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2 \quad [55]$$

$$P_{sm}'' = 9 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2 \quad [30]$$

A ces valeurs il faut ajouter celle obtenue par Merz [56]  $P_{sm}'' = 18 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$  sur un monocristal polydomaine.

Ces différentes valeurs conduisent en utilisant la relation 4 à :

$$25 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2 < P_s < 40 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2 \quad (\text{relation 5})$$

Il est important de rappeler que cette inéquation donne la valeur de la polarisation spontanée qui existerait à l'intérieur d'un monocristal monodomaine non contraint. La valeur de  $26 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$  de Merz [52] étant à la limite inférieure de l'inéquation précédente semble montrer que le cristal utilisé dans ses expériences était vraisemblablement sous de légères contraintes.

Compte tenu des considérations précédentes il nous reste à définir la valeur de la polarisation spontanée que l'on doit prendre pour le calcul de  $\Delta H_2$  dans le cas de nos échantillons céramiques. Ceux-ci étant fabriqués de la même façon que ceux de L. Eyraud [53] nous prendrons comme limite inférieure la valeur de  $14.10^{-2} \text{ C/m}^2$ . La limite supérieure nous sera donnée par la valeur de Merz sur monocristal polydomaine soit  $18.10^{-2} \text{ C/m}^2$ .

En tenant compte de la relation 3 toujours valable dans le cas des céramiques on obtient pour  $P_s$  la relation 6 :

$$17.10^{-2} \text{ C/m}^2 < P_s < 22.10^{-2} \text{ C/m}^2 \quad (\text{relation 6})$$

#### Valeur du coefficient $\beta$ .

Le coefficient  $\beta$  ne peut, dans les matériaux ferroélectriques, être calculé. Une détermination expérimentale a toutefois été faite par Mme Fétiveau [55]. Il est à remarquer que cette détermination reste soumise à plusieurs hypothèses.

En effet il faut entre autres :

1/ que le matériau obéisse à la loi de Curie-Weiss (ce qui est vérifié pour  $\text{BaTiO}_3$ ) ;

2/ supposer que la valeur de  $\beta$  dans l'état ferroélectrique est la même que celle de l'état paraélectrique.

Dans ces hypothèses la courbe  $\frac{1}{\epsilon_r} = f(\vartheta)$  permet d'obtenir par extrapolation la valeur du terme  $\beta$  dans l'état paraélectrique soit, compte tenu de 2/, de l'état ferroélectrique.

Par cette méthode Mme Fétiveau trouve  $\beta = 2,5.10^{-3}$ , résultat en accord avec celui donné par Von Hippel [57].

#### $\Delta H_2 (f \longrightarrow p)$ .

Les résultats précédents :

$$17.10^{-2} \text{ C/m}^2 < P_s < 22.10^{-2} \text{ C/m}^2$$

$$\beta = 2,5.10^{-3}$$

permettent, en tenant compte de :

$$\epsilon_0 = \frac{1}{36 \pi} . 10^{-9} \text{ F/m}$$

$$\rho \# 6 \text{ gr/cm}^3 ,$$

de calculer  $\Delta H_2 (f \longrightarrow p)$ .

On a :

$$+ 0,16 < \Delta H_2 (f \longrightarrow p) < + 0,26 \text{ cal/gramme}$$

#### 3/ Energie du champ dépolarisant.

Considérons un monocristal monodomaine dans la zone ferroélectrique. La polarisation spontanée  $P_s$  de cet échantillon fait apparaître sur les surfaces en regard des charges électriques fictives liées qui provoquent un

champ électrique opposé au champ interne et qui tend donc à réduire cette polarisation.

Ce champ dépolarisant, quand il existe, possède une énergie  $\Delta H_3$  de signe opposé à celle des dipôles dans le champ interne  $\Delta H_2$  et ne peut intervenir que dans l'état pour lequel  $P_s$  existe. Cette énergie peut se calculer par la formule :

$$\Delta H_3 (f \longrightarrow p) = - \frac{1}{2} \frac{\beta'}{\epsilon_0} P_s^2$$

dans laquelle  $\beta'$  est alors le facteur de champ de Lorentz ( $\beta' = \frac{1}{3}$ ) valable pour les matériaux isotropes ou de structure cubique. Cette énergie, est en valeur absolue, bien supérieure à  $\Delta H_2 (f \longrightarrow p)$  puisque  $\beta \ll \beta'$ , mais il est important de remarquer qu'elle peut être fortement réduite ou même annulée dans le cas d'une présence éventuelle de charges libres.

De toutes façons si l'on considère des matériaux polycristallins la valeur de cette énergie  $\Delta H_3$  est probablement négligeable car la configuration en domaines de polarisation spontanée, vu la répartition statistique de ces domaines, conduit à un champ dépolarisant statistiquement nul. Ceci semble d'ailleurs confirmé par le fait que la structure spontanée d'un monocristal est polydomaine. Le rôle de  $\Delta H_3$  deviendrait par contre prépondérant lorsque la dimension des grains ou des cristaux du matériau est de l'ordre des dimensions d'un domaine. Dans ce cas  $\Delta H_3$  tendrait à diminuer l'énergie  $\Delta H_2$  ce qui se traduirait expérimentalement par une baisse de l'endothermicité ( $f \longrightarrow p$ ) quand la dimension des grains diminue. Or c'est bien ce que l'on constate en analyse thermique (Cf. figure 32).

#### 4/ Energie élastique [58].

Toutes les fois qu'un échantillon polycristallin fritté subit une transformation de phase au cours d'un refroidissement, et à condition que cette transformation soit parfaitement réversible, la variation anisotrope des paramètres cristallins crée dans le matériau des contraintes importantes. Au cours du refroidissement ce phénomène se traduit par une absorption d'énergie au milieu extérieur. Cette énergie est libérée brutalement par le matériau au cours du chauffage lorsqu'il passe au point de transition. On aura donc :

$$\Delta H_4 (f \longrightarrow p) < 0.$$

Cette énergie  $\Delta H_4 (f \longrightarrow p)$  peut être calculée au prix de quelques hypothèses.

#### Hypothèses de calcul.

Comme on l'a vu au chapitre IV la cohésion des grains dans une céramique de titanate de baryum est obtenue par compression puis chauffage à haute température (1400°C). Il est important de remarquer qu'aucune contrainte résiduelle de compression ne peut subsister au cours du refroidissement puisque l'échantillon a été porté à une température de ramollissement.

Cependant vers 124°C la transition cubique  $\longrightarrow$  tétragonale vient perturber l'arrangement cubique. Chaque cube élémentaire subit un allongement relatif  $\frac{\Delta c}{c} = 3,5/1000$  suivant une arête et un raccourcissement relatif

$\frac{\Delta a}{a} = 1,4/1000$  suivant les deux autres arêtes (Chapitre IV). Il en résulte des contraintes internes intenses se traduisant par une absorption d'énergie.

Pour le calcul de cette énergie élastique nous supposons, pour simplifier, que la céramique est constituée de petits cubes, (comprenant une ou plusieurs cellules élémentaires) ayant chacun une face parallèle à un plan fixe pris comme plan de figure. Deux cubes voisins auront ainsi en commun tous les points d'une arête de l'un d'entre eux (figure 37).



Fig. 37

#### CALCUL DE L'ENERGIE ELASTIQUE -

I - Supposons tout d'abord que l'anisotropie spontanée qui apparaît au point de Curie se produise dans le système cubique.

Les relations entre contraintes et déformations s'écrivent :

$$\begin{aligned}
 T_{11} &= c_{11} e_{11} + c_{12} e_{22} + c_{12} e_{33} & \text{avec} & \quad e_{11} = \frac{\partial u}{\partial x} \\
 T_{22} &= c_{12} e_{11} + c_{11} e_{22} + c_{12} e_{33} & e_{22} &= \frac{\partial v}{\partial y} \\
 T_{33} &= c_{12} e_{11} + c_{12} e_{22} + c_{11} e_{33} & e_{33} &= \frac{\partial w}{\partial z} \\
 T_{23} &= c_{44} e_{23} & e_{23} &= \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \\
 T_{31} &= c_{44} e_{31} & e_{13} &= \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \\
 T_{12} &= c_{44} e_{12} & e_{12} &= \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}
 \end{aligned}$$

Dans ces différentes relations :

les  $T_{ij}$  représentent les forces ;

les  $e_{ij}$  représentent les déformations ;

les  $c_{ij}$  représentent les constantes élastiques de  $\text{BaTiO}_3$  dans le système cubique.

On a :

$$\begin{aligned} c_{11} &= 20,6 \cdot 10^{11} \text{ dynes/cm}^2 \\ c_{44} &= 12,6 \cdot 10^{11} \text{ dynes/cm}^2 \\ c_{12} &= 14,0 \cdot 10^{11} \text{ dynes/cm}^2 \quad [59] \end{aligned}$$

On peut admettre que pour chaque cube la composante normale  $T = T_{11} = T_{22} = T_{33}$  et la composante tangentielle  $T' = T_{12} = T_{23} = T_{31}$  de chaque tension sont en moyenne égales.

On a donc :

$$T = T' = c_{44} \cdot e \quad (\text{relation 5})$$

où  $e$  représente la déformation angulaire moyenne ( $e = e_{23} = e_{31} = e_{12}$ ) d'un dièdre d'un cube.

Parallèlement à chaque arête de la figure, un cube subit une compression moyenne  $e_{11} = e_{22} = e_{33}$  définie par la relation :

$$T = c_{11} \cdot e_{11} + c_{12} (e_{22} + e_{33})$$

soit encore :

$$e_{11} = \frac{T}{c_{11} + 2c_{12}} \quad (\text{relation 6})$$

L'énergie élastique emmagasinée par unité de volume du matériau comprend :

1/ trois travaux de compression de la forme  $\frac{1}{2} T \cdot e_{11}$  ;

2/ trois travaux de couple de déformation angulaire de la forme  $T \cdot e$ .

L'énergie totale absorbée par unité de volume peut donc s'écrire :

$$\Delta H_4 (p \longrightarrow f) = + T \left( \frac{3}{2} e_{11} + 3e \right) \quad (\text{relation 7})$$

soit compte tenu des relations 5 et 6 et des valeurs  $c_{ij}$  :

$$\Delta H_4 (p \longrightarrow f) \approx + 0,26 \cdot 10^{-11} (c_{44} \cdot e)^2 \quad (\text{relation 8})$$

#### - Calcul de la déformation angulaire moyenne $e$ .

Les déformations angulaires  $e_{44}$  peuvent être calculées en considérant le triangle  $\alpha\beta\gamma$  de la figure 38 formée par la coupe des arêtes de contact de trois cubes adjacents.

Les trois angles du triangle ont pour somme  $\pi$ . La valeur moyenne de chacun est donc de  $\frac{\pi}{3}$  nous prendrons  $\widehat{\alpha\beta\gamma} = \frac{\pi}{3}$ . Comme le tiers seulement des arêtes croissent (4 sur 12), les autres étant pour le moment supposées constantes, nous calculerons la variation de cet angle quand les arêtes parallèles à la direction  $Ox$ , par exemple, croissent de  $\Delta x = \Delta c = 0,014 \text{ \AA}$  sui-

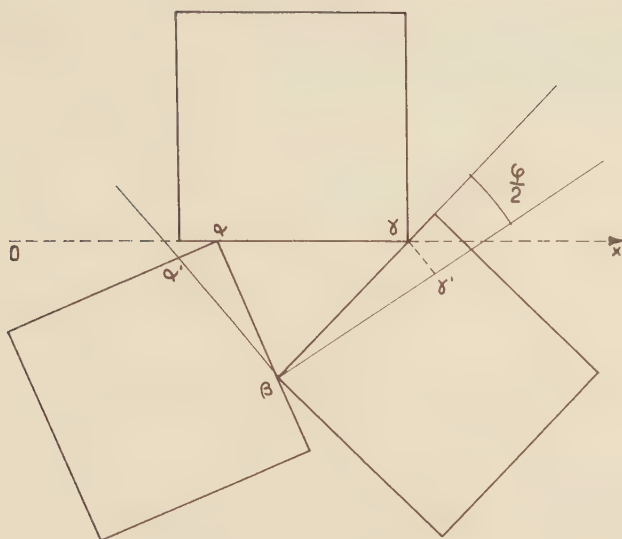


Fig. 38

vant l'axe  $c$ . (Chapitre IV). Nous étudierons plus loin le cas du raccourcissement  $\Delta a = 0,006$  suivant les deux autres arêtes lors du passage cubique  $\rightarrow$  tétragonal.

Dans la déformation suivant l'axe  $c$ ,  $\alpha$  vient en  $\alpha'$  et  $\gamma$  en  $\gamma'$  donc :

$$\widehat{\alpha\beta\alpha'} = \widehat{\gamma\beta\gamma'} = \frac{\varphi}{2} \text{ en moyenne (figure 39).}$$

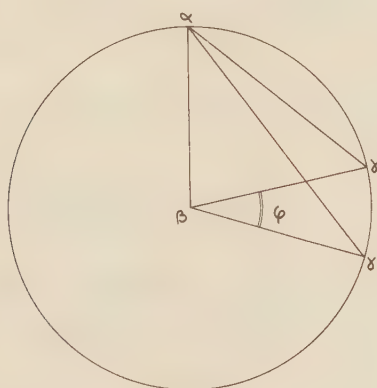


Fig. 39

Il revient au même de supposer  $\alpha$  fixe et de prendre  $\widehat{\gamma\beta\gamma'} = \varphi$  pour faire le calcul de la déformation angulaire moyenne des triangles. Dans ce cas on peut écrire  $\alpha\gamma = c$  et  $\alpha\gamma' = c + \Delta c$ .

Dans le triangle  $\gamma\alpha\gamma'$  on a :

$$\frac{\alpha\gamma}{\sin \frac{\pi}{6}} = \frac{\alpha\gamma'}{\sin \left( \frac{\pi}{6} + \frac{\varphi}{2} \right)} = \frac{\gamma\gamma'}{\sin \frac{\varphi}{2}}$$

or :

$$\sin \left( \frac{\pi}{6} + \frac{\varphi}{2} \right) \neq \frac{1}{2} + \frac{\varphi}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$$

d'où :

$$\frac{\alpha\gamma'}{\alpha\gamma} = \frac{c + \Delta c}{c} = 1 + \varphi \frac{\sqrt{3}}{2}$$

soit :

$$\frac{\Delta c}{c} = \varphi \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{0,014}{4} \neq \frac{3,5}{1000}$$

d'où :

$$\varphi = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\Delta c}{c} = \frac{4}{1000} \quad (\text{relation 9})$$

$\varphi$  qui représente la déformation angulaire moyenne de l'angle  $\widehat{\alpha\beta\gamma}$  du triangle pour l'allongement suivant l'axe  $c$  représente aussi la déformation angulaire d'un dièdre d'un cube lorsque les deux faces du dièdre tournent de  $\frac{\varphi}{2}$  en sens inverses, sinon la déformation est inférieure à  $\varphi$ . Il en résulte que  $\varphi$  est une estimation par excès de  $e$ .

#### - Généralisation du calcul précédent à la transformation cubique-tétraгонаle.

La transformation ferroélectrique cubique  $\rightarrow$  tétraгонаle considérée se traduit en fait par un allongement  $\Delta c$  de la cellule élémentaire suivant un axe perpendiculaire aux faces mais aussi par un raccourcissement  $\Delta a$  suivant les deux autres axes.

On peut obtenir cette transformation géométrique par la succession des deux transformations suivantes :

|                           |                                           |                                           |                                                        |
|---------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| <u>système cubique</u>    | $a$                                       | $a$                                       | $c = a$                                                |
|                           |                                           | ↓                                         |                                                        |
|                           |                                           | affinité orthogonale fictive              |                                                        |
|                           | $a$                                       | ↓                                         | $c + \Delta'c$                                         |
|                           |                                           | ↓                                         |                                                        |
|                           |                                           | homothétie fictive                        |                                                        |
|                           |                                           | ↓                                         |                                                        |
| <u>système tétraгонаl</u> | $a \left( 1 - \frac{\Delta a}{a} \right)$ | $a \left( 1 - \frac{\Delta a}{a} \right)$ | $(c + \Delta'c) \left( 1 - \frac{\Delta a}{a} \right)$ |
|                           | $a - \Delta a$                            | $a - \Delta a$                            | $c + \Delta c$                                         |

L'homothétie ne crée aucune distorsion dans le matériau cristallin. Seule l'affinité orthogonale, qui se traduit par un allongement fictif  $\Delta'c$ , produit une déformation angulaire

$$\varphi' = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\Delta'c}{c}.$$

Or, d'après ce qui précède, l'allongement fictif  $\Delta'c$  est lié aux variations vraies des paramètres par la relation :

$$c + \Delta c = (c + \Delta'c) \left(1 - \frac{\Delta a}{a}\right)$$

soit :

$$\Delta'c \neq \Delta c + \frac{c}{a} \Delta a$$

$$\Delta'c \neq \Delta c + \Delta a$$

La déformation angulaire moyenne d'un triangle peut donc s'écrire :

$$\varphi' = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\Delta c + \Delta a}{c} \quad (\text{relation 10})$$

La relation 8 nous permet alors de calculer l'énergie élastique par unité de volume dans le cas où l'on suppose l'anisotropie créée dans le système cubique et où l'on prend  $e = \varphi'$ .

On a :

$$\Delta H_u (p \longrightarrow f) = + 0,26 \cdot 10^{-11} (c_{44} \varphi')^2 \quad \text{ergs/cm}^3$$

or :

$$\varphi' = \frac{5,8}{1000}$$

soit :

$$\Delta H_u (p \longrightarrow f) = + 1387 \cdot 10^5 \quad \text{ergs/cm}^3$$

soit puisque :

$$\rho \neq 6 \text{ gr/cm}^3 \quad \text{et} \quad J = 4,18$$

$$\Delta H_u (p \longrightarrow f) = + 0,55 \text{ calorie/gramme.}$$

Cette valeur est certainement plus élevée que la valeur réelle pour deux raisons :

a) les contraintes produites par les déformations du système cubique subsistent d'une façon permanente dans le système tétragonal dont les constantes élastiques sont différentes.

b) la déformation angulaire moyenne  $\varphi'$  d'un triangle est une estimation par excès de la déformation angulaire moyenne  $e$  d'un dièdre.

II - Supposons maintenant que les contraintes apparaissent dans le système tétragonal (ce qui est plus proche de la réalité).

Les six constantes élastiques du système tétragonal sont alors (en dyne/cm<sup>2</sup>) [59] :

$$c_{11} = 27,5 \cdot 10^{11}$$

$$c_{33} = 16,5 \cdot 10^{11}$$

$$c_{12} = 17,9 \cdot 10^{11}$$

$$c_{44} = 5,43 \cdot 10^{11}$$

$$c_{13} = 15,1 \cdot 10^{11}$$

$$c_{66} = 11,3 \cdot 10^{11}$$

En admettant :

a) que les déformations angulaires des triangles sont, jusqu'au voisinage immédiat de la surface libre, de l'ordre de :

$$\varphi' = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\Delta c + \Delta a}{c} = \frac{5,8}{1000}$$

b) que ces déformations s'exercent en majeure partie sur les dièdres dont la déformation est la plus facile (c'est-à-dire sur ceux qui ont une face carrée et une face rectangle,  $c_{44}$  étant inférieur à  $c_{66}$ ) ;

c) que toutes les composantes  $T_{ij}$  des tensions par unité de surface sur les faces sont en moyenne égales en valeur absolue à une même valeur :

$$T = c_{44} \cdot e_{23} \neq c_{44} \varphi'$$

(la petitesse de  $c_{44}$  montre que ces dièdres particuliers des tétragones résisteront beaucoup moins que ceux des cubes à des pressions sur leurs deux faces et par suite que les déformations angulaires  $e$  de ces dièdres seront souvent voisines de  $\varphi'$ ),

les six déformations linéaires et angulaires seront en moyenne définies par les relations :

$$T = c_{11} e_{11} + c_{12} e_{22} + c_{13} e_{33}$$

$$T = c_{12} e_{11} + c_{11} e_{12} + c_{13} e_{33}$$

$$T = c_{13} (e_{11} + e_{22}) + c_{33} e_{33}$$

$$T = c_{44} e_{23} = c_{44} e_{31} = c_{66} e_{12}$$

L'énergie emmagasinée par unité de volume dans la phase tétragonale s'écrit alors comme précédemment :

$$\Delta H_4 (p \rightarrow f) = + \frac{T}{2} [e_{11} + e_{22} + e_{33} + 2(e_{23} + e_{13} + e_{12})].$$

Des relations précédentes on tire :

$$T = \frac{c_{11} + c_{12}}{2} (e_{11} + e_{22}) + c_{13} e_{33}$$

$$T = c_{13} (e_{11} + e_{22}) + c_{33} e_{33}$$

soit en remplaçant les  $c_{ij}$  par leurs valeurs numériques :

$$10^{-11} T = 22,7 (e_{11} + e_{22}) + 15 e_{33}$$

$$10^{-11} T = 15 (e_{11} + e_{22}) + 16,5 e_{33}.$$

On a donc sensiblement :

$$e_{11} + e_{22} + e_{33} \neq \frac{T}{16} \cdot 10^{-11}$$

D'autre part, on peut encore écrire (dernière relation du système précédent)

$$2(e_{23} + e_{13} + e_{12}) = 2T \left( \frac{2}{c_{44}} + \frac{1}{c_{66}} \right) = 2T \cdot 10^{-11} \frac{28}{60}$$

soit :

$$2(e_{23} + e_{13} + e_{12}) \# 9,3 \cdot T \cdot 10^{-12}$$

d'où :

$$\Delta H_q (p \longrightarrow f) \# + \frac{T^2}{2} \cdot 10^{-11} \text{ ergs/cm}^3$$

comme  $T = c_{44} \varphi'$  :

$$\Delta H_q (f \longrightarrow p) = - 0,5 \cdot 10^{-11} (c_{44} \varphi')^2$$

soit en tenant compte de :

$$c_{44} \varphi' = 5,43 \cdot 10^{11} \cdot \frac{5,8}{1000}$$

$$\rho \# 6 \text{ gr/cm}^3.$$

$$\Delta H_q (f \longrightarrow p) \# - 20 \text{ calories/gramme.}$$

On voit que cette énergie élastique n'est pas négligeable et va intervenir d'une manière importante dans les résultats expérimentaux.

#### 5/ Energie des murs de domaine.

Cette énergie correspond à l'énergie que possèdent les surfaces de discontinuité entre domaines d'orientation de polarisation différente. Ces surfaces de discontinuité sont souvent appelées murs de domaines. Les murs sont tels qu'aucune charge n'existe à leur surface. Aussi, compte tenu de cette condition, et des 6 directions possibles de la polarisation spontanée, les murs sont soit des surfaces de discontinuité entre domaines antiparallèles (mur à  $180^\circ$ ) soit des surfaces entre domaines de polarisation orthogonale (murs à  $90^\circ$ ). Ces différentes possibilités correspondent d'ailleurs aux structures observées par voie optique (lumière polarisée, stroboscopie etc.).

Le calcul de l'énergie emmagasinée dans de telles surfaces est malaisé. Merz [60] pour faire ce calcul divise cette énergie en deux parties : l'une provenant des interactions dipolaires et l'autre provenant de l'anisotropie. Ainsi l'énergie totale d'un mur par unité de surface ( $\text{cm}^2$ ) peut être donnée par :

$$W = W_{dip.} + W_{Anis.}$$

avec :

$$W_{dip.} = \frac{10^{-14}}{N \cdot a^2} \text{ erg/cm}^2$$

et :

$$W_{Anis.} = \frac{1}{2} c_{33} z^2 \cdot N \cdot a \text{ erg/cm}^2$$

relations dans lesquelles :

$a$  = dimension de la maille élémentaire ;

$N$  = épaisseur du mur en unité " $a$ " ;

$c_{33}$  = constante élastique :  $2 \cdot 10^{12}$  dynes/cm<sup>2</sup> ;

$z = 7 \cdot 10^{-3}$ .

Ces relations permettent d'écrire que l'énergie est minimale pour  $N = 1$  et de donner dans ce cas la valeur de  $W$ , on obtient :

$$W = 10 \text{ ergs/cm}^2$$

Si l'on suppose que la dimension d'un domaine est de l'ordre de 1 micron [58]. Cette énergie  $W = 10 \text{ ergs/cm}^2$  conduit à une énergie  $\Delta H_5$  globale de :

$$|\Delta H_5| = 0,0018 \text{ cal/gr.}$$

Au total, il semble donc que cette énergie est pratiquement négligeable vis à vis des résultats précédents concernant les autres contributions énergétiques. Il en serait encore de même si pour  $W$  nous prenions la valeur de  $65 \text{ ergs/cm}^2$  déduite de l'observation pour des murs à  $90^\circ$  [61].

## CONCLUSION

### BILAN ENERGETIQUE THEORIQUE DE LA TRANSITION FERROELECTRIQUE $\longrightarrow$ PARAELECTRIQUE DU TITANATE DE BARYUM -

Les résultats précédents nous permettent d'établir le bilan énergétique théorique de la transition tétragonale  $\longrightarrow$  cubique du titanate de baryum.

D'après les notations précédentes, le passage de la phase tétragonale à la phase cubique (c'est-à-dire en montée de température) s'établit sur le plan énergétique, par la relation :

$$\Delta H (f \longrightarrow p) = \sum_{i=1}^{i=5} \Delta H_i (f \longrightarrow p)$$

soit en remplaçant les différentes  $\Delta H_i$  par leur valeur :

$$+ 0,11 \text{ cal/gr.} < \Delta H (f \longrightarrow p) < + 0,25 \text{ cal/gr.}$$

cette inéquation montre que pour passer de l'état ferroélectrique à l'état cubique le titanate de baryum céramique absorbe (signe +) une énergie comprise entre  $0,11 \text{ cal./gr.}$  et  $0,25 \text{ cal./gr.}$

Ce résultat est bien en accord avec la valeur expérimentale puisque nous avons vu au chapitre IV que l'on obtenait :

$$\Delta H (f \longrightarrow p) = + 0,22 \text{ cal./gr.}$$

La diminution de  $\Delta H$  avec la dimension des grains peut s'expliquer, comme on l'a vu dans l'étude de  $\Delta H_3 (f \longrightarrow p)$ , par le rôle de plus en plus important que prend alors l'énergie du champ dépolarisant de signe négatif et qui vient donc diminuer la valeur de  $\Delta H (f \longrightarrow p)$ .

L'ensemble de ces résultats tant expérimentaux que théoriques semble montrer qu'il est difficile de parler de ferroélectricité dans le cas où la di-

mension des grains du composé tend vers la dimension des domaines. Dans cet état "microscopique" la ferroélectricité telle qu'on la conçoit semble ne plus exister ; elle ne serait donc que le résultat d'un fait "macroscopique" correspondant à un arrangement d'un ensemble de domaines suffisamment nombreux pour que le champ dépolarisant ait une influence qui puisse être considérée comme très faible ou nulle.

Il semble en résulter que la recherche de corps fortement ferroélectrique doit être tentée ;

1/ sur des corps présentant évidemment une polarisation spontanée très grande ;

2/ sur des corps pour lesquels l'arrangement en domaines est le plus facile ou encore présentant le plus grand nombre possible de directions privilégiées de polarisation.

## CONCLUSIONS

On sait que les études thermiques sont souvent considérées par les expérimentateurs comme une "parente pauvre" vis à vis des différentes méthodes expérimentales par suite de l'imprécision qu'elles procurent. Nous avons montré dans les premiers chapitres que cette aversion doit être actuellement périmée. En effet cette méthode expérimentale nous a permis d'obtenir des résultats précis, nouveaux et inaccessibles aux autres méthodes (en particulier : enthalpie des transitions de  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$ ). Pour cela nous avons du mettre au point un dispositif d'analyse thermique dynamique dont les qualités globales sont indissociables de celles de l'ensemble de programmation. Nous avons vu en effet que la reproductibilité des mesures (et par là même la fidélité de l'appareil) n'est concevable que pour des programmations exemptes de toutes fluctuations.

Il serait faux de croire que cette méthode expérimentale reste limitée aux températures moyennes (inférieures à  $1\,000^\circ\text{C}$ ) car nous avons réalisé au laboratoire un ensemble d'analyse thermique qui permet des mesures dynamiques à haute vitesse jusqu'à  $1\,400^\circ\text{C}$  environ. Sa sensibilité est approximativement la même que celle du bloc utilisé dans les mesures précédentes et sa stabilité identique. Cet accès au domaine des hautes températures donne à l'analyse thermique un champ de recherche important puisqu'alors elle est pratiquement la seule méthode d'expérimentation utilisable.

L'ensemble de nos études groupées aux différents résultats concernant le titanate de baryum ferroélectrique nous a permis dans le dernier chapitre de donner un essai d'interprétation théorique de la transition ferroparaélectrique de ce composé. Nous avons vu que, outre les énergies habituellement avancées, l'énergie élastique joue un rôle important dans cette transition. Nous avons montré tant expérimentalement que théoriquement la grande influence de la granulométrie sur la transition quadratique  $\longrightarrow$  cubique de  $\text{BaTiO}_3$ .

## BIBLIOGRAPHIE

### OUVRAGES GENERAUX -

SOLID STATE PHYSICS : Vol. 4. Acad. Press. New-York 1957.

H. SACHSE - Les Ferroélectriques. Dunod - 1958.

W. MASON - Piezoelectric Crystals. D. Van Nostrand C° - Princeton New-York.

W. JAYNES - Ferroelectricity. Princeton University Press - 1953.

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES -

- [1] A. TIAN - C. R. Acad. Sc. 178, 705 - 7 - 1924.
- [2] E. CALVET - C. R. Acad. Sc. 22, 1702 - 1948.
- [3] R.W. ATTREE, R.L. CUSHING, J.A. LADD, et J.J. PIERONI - Rev. Sc. Instrum. Vol. 26, n° 6, 491 - 6 - 1958.
- [4] A.J. GROSZEK - Nature, London. Vol. 182, 1152-3 - 1958.
- [5] S.L. BLUM, A.E. PALADINO, L.G. RUBIN - Ceramic Bul. Vol. 36, n° 5, 175-77 - 1957.
- [6] E. CALVET et H. PRAT - Masson Editeur. 1956.
- [7] J.L. PETIT - Thèse, Marseille. 1960.
- [8] J.L. PETIT, L. SICARD, L. EYRAUD - C. R. Acad. Sc. 252, 1740-42 - 1961.
- [9] J.L. PETIT - Thèse, Lyon. 1962.
- [10] E. CALVET, H. PRAT - Rev. Sc. Inst. Juillet 1959.
- [11] R. KRETZMANN - Elect. Indust. Dunod 1957.
- [12] L. EYRAUD, L. SICARD, R. REYNAUD, C. GUILLAUD - Bull. Un. Phys. n° 449, 1-8, Nov. - Dec. 1959.
- [13] Y. DOUCET, P. CHAUCHEFOIN - J. Phys. Rad. 13, p. 131A - 1952.
- [14] Moteurs et Servocommandes électroniques. Radiotechnique, V. VII, p. 1-7.
- [15] M. RICHARD, R. ISAAC, L. EYRAUD - C. R. Acad. Sc. T. 253, p. 245 - 247 - 1961.

- [16] Controlled Rectifier M. Pages : 40 - 65, 210 - 215. General Electric Company. Auburn. New-York.
- [17] EUBANK, F.T. ROGERS, L.E. SCHILBERG, S. SKOLNIK - Journ. Am. Ceram. Soc. Vol. 35, 16-22 - 1952.
- [18] WUL, GODMAN, RASBASCH - J. Phys. Théo. et Exp. URSS. 20 (5), 465-470 - 1950.
- [19] L. EYRAUD - Thèse, Lyon. Mars 1958.
- [20] TURLIER - Thèse, Lyon. 79. Janvier 1959.
- [21] COLE, ESPENCHIED - Journ. Phys. Chim. 41, 445 - 1937.
- [22] TURLIER - Thèse, Lyon. Janvier 1959. 120.
- [23] J. BIELIAFF, A. KODAKOF - J. Phys. Théo. Exp. Acad. Sc. URSS T. 22, Vol. 1 - 1952.
- [24] G.A. SMOLENSKY - Rap. Acad. Sc. URSS. T. 85, n° 5 - 1952.
- [25] S. ROBERTS - J. Am. Ceram. Soc. Vol. 33, n° 2 - 1949.
- [26] J.P. COUGHLIN, R.L. ORR - J. Am. Chem. Soc. 75, 530 - 1953.
- [27] G. SHIRANE, E. SAWAGUCHI - Phys. Rev. 81, 840 - 1951.
- [28] G.M. JONKER - Rev. Techn. Philips. T. 17, n° 5, 157 - 1955.
- [29] W. MERZ, H. BLATTNER - Helv. Phys. Ac. 21, 210 - 1948.
- [30] H.F. KAY, P. VOUSDEN - Phys. Mag. Ser. 7, 40, 1019-1040 - 1949.
- [31] G. SHIRANE, A. TAKEDA - J. Phys. Soc. JAPAN.
- [32] G.M. JONKER - Rev. Techn. Philips. T. 17, n° 5, 156 - 1955.
- [33] H. BLATTNER, W. KANZIG, W. MERZ - Helv. Phys. Ac. 22, 35 - 1949.
- [34] L. EYRAUD, J.L. PETIT, M. FETIVEAU - J. Chim. Phys. 65, 463 - 1962.
- [35] MATHIAS, A. VON HIPPEL - Phys. Rev. 73, 8, 1378 - 84 - 1948.
- [36] CASPARI, W. MERZ - Phys. Rev. 80, 1082 - 89 - 1950.
- [37] A.W. RSCHANOW - J. Phys. Théo. Exp. URSS. 19, 335-45 - Avril 1949.
- [38] SHIRANE, SAWADA - J. Phys. Soc. Japan. 4, 52 - 1949.
- [39] RUSHMAN, STRIVENS - Trans. Far. Soc. London. 42A, 231-44 - 1946.
- [40] M. RICHARD, L. EYRAUD, M. FETIVEAU, R. RIVIERE - C. R. Acad. Sc. En parution 1962.
- [41] L. EYRAUD, G. MALECOT, M. RICHARD, R. GOUTTE - C. R. Acad. Sc. t. 255. p. 1581-2. oct. 1962.
- [42] SHIRANE, SAWAGUCHI - Phys. Rev. 81, 458 - 1951.
- [43] NAGASAKI, TAKAGI - J. Appl. Phys. Japan. 17, 104 - 1948.
- [44] S. ROBERTS - J. Am. Ceram. Soc. Vol. 33, n° 2 - 1949.
- [45] SHIRANE, TAKEDA - J. Phys. Soc. Japan. 7, 5 - 1952.
- [46] W. MERZ - Phys. Rev. Vol. 77, 513 - 1950.

- [47] MATTHIAS, A. VON HIPPEL - Phys. Rev. 73, 1378-84 - 1948.
- [48] CASPARI, W. MERZ - Phys. Rev. 80, 1082-1089 - 1950.
- [49] PIEKARA, A. et Z. PAJAK - Acta Phys. Polon. 11, N. 3/4, 256-62 - 1953.
- [50] RUSHMAN, M.A. STRIVENS - Trans. Far. Soc. London. 42A, 231 - 44 - 1946.
- [51] COURSEY, BRAND - Nature. 157, 297-98 - 1946.
- [52] W. MERZ - Phys. Rev. 76, 1221 - 1949.
- [53] L. EYRAUD - Thèse, Lyon. 24 - 1956.
- [54] W. MASON - Piezoelectric Crystals. D. Van Nostrand C°. - New-York. Page 307. 1960.
- [55] M. FETIVEAU - Thèse, Lyon. 1962.
- [56] W. MERZ - Phys. Rev. 91, 513-17 - 1953.
- [57] A. VON HIPPEL - Molecular Sc. and Engineering. Tech. Press of MIT 1959.
- [58] L. EYRAUD, G. MALECOT, M. RICHARD, R. GOUTTE - Journ. Phys. A paraître 1962.
- [59] H.B. HUNTINGTON - Solid State Physics. Acad. Press. New-York. Vol. 7. p. 280 - 1958.
- [60] W. MERZ - Phys. Rev. Vol. 95, n° 3, 690-98 - 1954.
- [61] LITTLE - M.I.T. Lab. Ins. Res. Tech. Rep. n° 87 - 1954.



## TABLE DES MATIÈRES

|                                                 | Pages |
|-------------------------------------------------|-------|
| <u>Chapitre I</u> .....                         | 5     |
| Historique .....                                | 5     |
| Introduction aux études envisagées .....        | 6     |
| <u>Chapitre II</u> .....                        | 8     |
| Dispositif de mesures .....                     | 8     |
| Description de l'appareil choisi .....          | 10    |
| Bloc calorimétrique .....                       | 12    |
| Enceinte chauffante .....                       | 13    |
| Etalonnage .....                                | 15    |
| <u>Chapitre III</u> .....                       | 20    |
| Ensemble de programmation .....                 | 20    |
| Le capteur .....                                | 21    |
| Le programmeur .....                            | 21    |
| Ensemble de comparaison .....                   | 24    |
| Commande de puissance .....                     | 32    |
| Essais et possibilités .....                    | 36    |
| <u>Chapitre IV</u> .....                        | 39    |
| Résultats expérimentaux .....                   | 39    |
| $\text{BaTiO}_3$ .....                          | 39    |
| $\text{PbTiO}_3$ .....                          | 40    |
| $\text{PbZrO}_3$ .....                          | 41    |
| <u>Chapitre V</u> .....                         | 60    |
| Interprétations théoriques .....                | 60    |
| Chaleur latente de changement de phase .....    | 61    |
| Energie des dipôles dans le champ interne ..... | 62    |
| Energie du champ dépolarisant .....             | 65    |
| Energie élastique .....                         | 66    |
| Energie des murs de domaines .....              | 73    |
| Conclusions - Bilan énergétique global .....    | 74    |
| <u>Conclusions</u> .....                        | 76    |
| <u>Bibliographie</u> .....                      | 77    |



DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

TECHNIQUES DE LA TELEVISION POLYCHROME

Vu et approuvé :  
Le Doyen de la Faculté des Sciences ,  
Jean BRACONNIER

Vu :  
Les Membres du Jury,  
MM. R. BERNARD  
Ch. EYRAUD  
L. EYRAUD

Vu et accordé le permis d'imprimer :  
Lyon, le 27 décembre 1962  
P. LOUIS

